P. 260

MÉMOIRES
DU
MUSÉUM NATIONAL
D'HISTOIRE NATURELLE
*NOUVELLE SÉRIE*
Série B, Botanique
TOME II
FASCICULE UNIQUE

Dr Charles SANNIÉ
et
Mme Henriette SAUVAIN.

# LES COULEURS DES FLEURS ET DES FRUITS
## Anthocyannes et Flavones

BIBL. DU MUSEUM D'HIST. NATUR.

PARIS
ÉDITIONS DU MUSÉUM
36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire (Ve)
1952
Prix : 1200 fr.

MNHN Paris

Source : MNHN, Paris

# MÉMOIRES

DU

# MUSÉUM NATIONAL

D'HISTOIRE NATURELLE

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

P 'E) C2


# MÉMOIRES

DU

# MUSÉUM NATIONAL

## D'HISTOIRE NATURELLE

Série B, Botanique

TOME II


---


Dr Charles SANNIÉ

et

Mme Henriette SAUVAIN.


---

# LES COULEURS DES FLEURS ET DES FRUITS

## Anthocyannes et Flavones

---


PARIS

ÉDITIONS DU MUSÉUM

36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire (Ve)

1952

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

MEMOIRES DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
Série B. Botanique. Tome II, fascicule unique. — Pages 1 à 257.

# LES COULEURS DES FLEURS ET DES FRUITS

## Anthocyannes et Flavones,

par

le Dr Charles SANNIÉ,

*Professeur au Muséum National d'Histoire Naturelle*

et

Mme Henriette SAUVAIN,

*Pharmacien.*

L'infinie variété des couleurs des fleurs a toujours été pour l'homme une cause d'émerveillement. De tout temps il s'est appliqué à cultiver pour son agrément d'innombrables espèces, et les poètes ont chanté la radieuse beauté des fleurs, « belles comme le rire de l'été ». Puis, relevant le défi de la nature à la science, des chercheurs se préoccupèrent de mieux connaître la structure de ces couleurs, et ils entreprirent l'étude chimique des substances qui donnent aux fleurs leur éblouissante variété.

L'immense intérêt pratique des matières colorantes organiques fut un facteur prédominant dans ces recherches. Depuis fort longtemps, de nombreux pigments isolés des végétaux étaient utilisés en teinture. Mais les progrès de la Chimie organique furent si rapides et si profonds que l'on ne tarda pas, et souvent avec avantage, à remplacer les produits naturels par les dérivés synthétiques correspondants. On fut donc amené à déterminer avec exactitude la constitution chimique de ces pigments, afin de pouvoir les reproduire par synthèse.

L'exemple le plus classique est celui de l'indigo, extrait de Légumineuses Papillionacées appartenant au genre Indigofera, et dont l'emploi remonte aux plus anciennes dynasties égyptiennes ; malgré la concurrence du produit synthétique, il est du reste encore cultivé et employé en teinture.

Actuellement, on connait à peu près complètement la structure de la plupart des colorants végétaux, ou tout au moins des plus impor-



Source : MNHN, Paris

tants ; un grand nombre du reste ont été synthétisés au laboratoire, ce qui a permis de confirmer leur constitution.

A la lumière de ces connaissances chimiques, on a pu constater un fait bien imprévisible *a priori* : la différence fondamentale qui existe entre les édifices chimiques des pigments végétaux et ceux des pigments animaux. Cette différence, comme nous allons le voir, est si caractéristique que l'on peut la considérer, à quelques exceptions près, comme une règle quasi-absolue.

Les pigments animaux sont essentiellement constitués par des dérivés porphyriques, dont le type est l'hémoglobine, et que l'on retrouve dans les divers colorants des sangs des animaux inférieurs, dans les pigments biliaires, dans les colorants des coquilles de mollusques ou des œufs de certains oiseaux. A côté de ces porphyrines, et d'une importance aussi grande au point de vue de la pigmentation, on trouve les mélanines, substances noires dont la constitution est encore inconnue et qui dérivent par oxydation et condensation de certains acides aminés à noyaux phénoliques ou de leurs dérivés. Chez les Invertébrés et chez beaucoup de Vertébrés inférieurs, Céphalodes, Poissons, Batraciens et Reptiles, Insectes, des couleurs blanches ou jaunes sont souvent constituées par des dérivés puriques ou pyrimidiques (pigments puriques ou ptéridiniques). En outre, dans toute la série animale, on trouve des pigments caroténoïdes, qui colorent la plupart des cellules, et surtout les cellules à graisse, en rouge ou en jaune.

A côté de ces quatre grands groupes : pigments porphyriques, puriques, mélaniques et caroténoïdes, il existe, surtout chez les Insectes et les Oiseaux, des processus de pigmentation purement physiques, formant ce que l'on appelle les couleurs de structure : c'est à elles que sont dûs les éclatants coloris, de teintes si variées, des ailes des papillons et des plumes d'oiseaux. Elles sont dûes soit à la réflexion simple de la lumière sur des bulles d'air incluses dans les tissus, soit à des irisations causées par des phénomènes d'interférence par lames minces (coquilles des mollusques, plumes du Paon), soit enfin à des phénomènes de diffraction par milieux troubles (cérulescence).

Enfin il faut citer la présence, chez quelques animaux, de pigments spéciaux dont certains ont même été utilisés en teinture (cochenille de *Coccus cacti coccineleferi*, kermes de *Lecanium ilicis*, etc., pourpre des anciens extrait de divers Gastéropodes, indoxyle et indigurie de certaines urines, etc...), ainsi que des colorants du groupe des flavines, auquel appartient la vitamine $B_2$.

Par opposition à cette pauvreté relative des types de pigments animaux, on trouve chez les végétaux une gamme beaucoup plus étendue, plus variée et plus riche. Quelques-uns de ces types (mais bien peu) sont communs aux animaux et aux végétaux. Les plus importants sont, de beaucoup, les caroténoïdes, universellement répandus aussi bien chez les plantes que chez les animaux. A vrai dire, beaucoup de caroténoïdes sont apportés aux animaux par leur alimentation végétale ; quelques-uns cependant paraissent synthétisés par l'animal.

Appartiennent aussi au règne animal et végétal les pigments té-

Source : MNHN, Paris

trapyrroliques. Mais, dans ce cas, les dérivés végétaux sont tout différents des pigments animaux, aussi bien par les détails de leur constitution que par leur couleur, et surtout par leur rôle physiologique. Si l'on a retrouvé, récemment, des pigments hémoglobiniques chez les végétaux, l'existence de la chlorophylle chez les animaux, autrement que sous forme d'apport alimentaire, est très contestée. Nous voyons ici la nature utiliser, pour des fins tout à fait différentes, des composés de constitution chimique relativement apparentée, ayant le même noyau fondamental complexe, le noyau tétrapyrrolique. Sous forme de chlorophylle, c'est lui qui donne au règne végétal, et plus particulièrement aux végétaux supérieurs, leur autonomie vis-à-vis du milieu extérieur et leur étonnant pouvoir de synthèse. Sous forme d'hémoglobines ou de pigments du même type, c'est lui qui assure aux animaux l'indépendance de leur milieu intérieur en permettant la fixité de sa teneur en oxygène, le transport de cet oxygène, et son utilisation par les cellules. Et, à la limite, nous voyons avec les cytochromes les processus oxydatifs de la cellule dépendre de ces mêmes noyaux, communs alors aux animaux et aux végétaux et universellement répandus.

On retrouve aussi, parmi les pigments communs aux deux règnes, les flavines de la vitamine $B_2$ et quelques rares anthraquinones (acide carminique de la cochenille par exemple). Mais tous les autres pigments végétaux, qui colorent si vivement les fleurs, les feuilles pourpres et les fruits, sont spécifiques du règne végétal.

Ces colorants appartiennent soit au groupe du benzopyranne (anthocyannes et flavones) ou à des groupes voisins (xanthones, etc...), soit à celui de l'anthraquinone, soit enfin, pour des végétaux inférieurs, à des groupes très particuliers (pigments chromoprotéiques des algues, pigments des champignons dérivés de la benzoquinone ou de la diphénylbenzoquinone, de la phénanthrènequinone, de l'anthraquinone, de la benzopyrone ou même de la phénazine).

Nous nous sommes limités, dans ce travail, aux colorants végétaux qui donnent aux fleurs et aux fruits leurs couleurs éclatantes : les flavones et les anthocyannes. Ce sont, avec les caroténoïdes et la chlorophylle, les plus répandus et les plus importants. Nous exposerons successivement l'aspect chimique, puis l'intérêt physiologique de leur étude ; parmi les constituants végétaux, ils occupent la première place dans les recherches génétiques.

Avant d'exposer ce que nous savons de ces pigments, il est nécessaire d'aborder la question de leur nomenclature. La plupart sont des glucosides, que l'on peut scinder par hydrolyse en glucides et aglycone.

Cet aglycone, étant toujours de nature phénolique, devrait être caractérisé par la terminaison « ol ». De même les glucosides devraient l'être par la terminaison « oside ». C'est ainsi que nous devrions parler d'anthocyanols et d'anthocyanosides, de flavonols et de flavonolosides, et non, comme le font encore beaucoup trop d'auteurs, d'anthocyannes ou d'anthocyanines pour anthocyanosides, et d'anthocyanidines pour anthocyanols. Il est illogique de dire que l'apiine du persil est le glucoside de l'apigénine ; on devrait, correctement, dire que l'apioside est un glucoside de l'apigénol.

Source : MNHN, Paris

Malheureusement presque tous les auteurs qui ont isolé ou synthétisé ces substances les désignent encore, malgré les règles formelles de la nomenclature de Genève, par leurs anciennes dénominations en « ine ». Il en résulte une confusion totale entre les glucosides, leurs aglycones et parfois d'autres substances sans relations directes avec eux.

Dans un mémoire sur les pigments anthocyaniques et flavoniques, il était difficile de rompre ouvertement avec de telles habitudes. C'est pourquoi nous avons décidé de conserver les noms en « ine » pour chacun des glucosides et de leurs aglycones. Par contre, nous avons adopté les termes d'anthocyanols à la place d'anthocyanidines, d'anthocyanosides à la place d'anthocyanines, de flavones, flavonols, flavanones et flavanonols pour les aglycones flavoniques, et de flavonolosides, flavanonosides, etc... pour leurs glucosides. Le terme « anthocyanne » et « flavone » sera toujours pris dans le sens très général de pigment anthocyanique ou flavonique, sans que cela préjuge en rien de la constitution même du pigment.

Il est bien évident qu'une telle nomenclature se maintient seulement par habitude ; il faut espérer que la routine, responsable de ces appellations qui ne se justifient absolument pas, finira par disparaître un jour. Pour faciliter cette évolution, nous avons accolé à chaque nom commun, dans l'étude systématique de ces pigments, le nom dérivé conforme à la nomenclature de Genève.

*
**

## ARTICLES D'ENSEMBLE ET REVUES GÉNÉRALES.


Blank (F.). — The anthocyanin pigments of plants. *Botan. Rev.*, 13, 241-317 (1947).

Heilbron (I.). — Dictionary of organic compounds, 3 vol., Oxford University Press, New-York (1946).

Karrer (P.). — *Traité de Chimie Organique*, XVIII, 449-490 et 504-531 (1945). Masson, édit., Paris.

Klein (G.). — *Handbuch der Pflanzenanalyse*, II, 851-989 (1932). Springer, édit., Wien.

Paris (R.) et Beauquesne (L.). — *Ann. Pharm. franç.*, 8, 65-77, 148-153, 228-236, 322-342 (1950).

Rabate (M. J.). — *J. Pharm. Chim.*, 17, (8e série), 433 et 474 (1933).

Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 17, 119-141 (1943).

Robinson (R.). — *Naturwissenschaften*, 20, 360-70 et 612-18 (1932). *Nature*, 135, 733 (1935) ; 137, 172-3 (1936).

Steinegger (E.). — *Pharm. Acta Helv.*, 23, 70-81 (1948).

Wheldale-Onslow (M.). — The anthocyanin pigments of plants, 1 vol., 315 p. (1925). Cambridge University Press.


Source : MNHN, Paris

## LOCALISATION ET DISTRIBUTION.

Les pigments benzo-pyraniques sont extrêmement répandus dans tous les organes végétaux. Les dérivés flavoniques sont encore plus communs que les anthocyanosides, et si leur localisation et leur répartition anatomique ont été moins étudiées, c'est que la couleur très vive des pigments anthocyaniques a davantage attiré l'attention des botanistes et des horticulteurs.

Les uns et les autres sont en général dissous dans le suc cellulaire ; ils peuvent aussi être adsorbés par la membrane dans les tissus qui meurent ou se lignifient. Si leur concentration dans le suc cellulaire devient grande, des cristaux se séparent parfois, ou bien les pigments forment des combinaisons d'adsorption avec les tanins ou les protéines cellulaires. Parfois enfin, le pigment se trouve en même temps à l'état dissous et sous forme de cristaux. La gelée suivie d'un dégel détermine dans l'orange la formation de cristaux d'hespéridine dans la pulpe et les autres tissus (Gary, 1935).

La présence de cristaux de pigments dans les plantes *in vivo* est assez fréquente, et Gertz (1906) a dressé une liste des plantes dans lesquelles ils ont été signalés. On peut du reste, d'après Guillermond (1933), les faire apparaître artificiellement sur des coupes à l'aide de la méthode de Klein aux vapeurs d'acide chlorhydrique, dont nous parlerons plus loin. Dans ces conditions, les cristaux rouges de chlorure d'anthocyanoside se déposent contre les parois de la cellule. Même dans les cellules incolores, il existe parfois de petites quantités d'anthocyanols.

Ainsi la flavone, dépourvue de tout groupe oxhydryle, apparaît chez *Primula* sur la surface externe des tiges, des feuilles et de la capsule des graines sous forme d'une poussière légère (Rao et Seshadri, 1943). Blasdale (1947) donne à cette poussière le nom de « farine », d'après son aspect ; l'extrait benzénique de cette farine contient 75 p. 100 de flavone. Dans *Primula denticulata*, une dihydroxyflavone est secrétée par la plante. De même la rutine, glucoside de la quercétine, se trouve dans un liquide qui exsude sous forme de minuscules gouttelettes de la tige de la tomate (*Lycopersicum esculentum*), mais non des feuilles (Blount, 1933).

Histologiquement, la distribution des pigments est assez variable. Dans les feuilles, ils sont diversement localisés suivant l'âge de la feuille, la saison, la variété de la plante, les atérations subies par les feuilles, l'attaque des insectes ou des champignons, et on en trouve dans tous les tissus, mais surtout dans l'épiderme selon Gertz. Au contraire, Parkin (1903) considère que c'est plutôt le mésophylle qui contient le plus souvent le pigment, sauf pour les anthocyanosides permanents des feuilles adultes, où la localisation est plus fréquente dans l'épiderme.

Source : MNHN, Paris

Dans les tiges, le pigment se trouverait, soit dans l'épiderme, soit dans les cellules de la couche sous-épidermique.

Dans la corolle des fleurs, les anthocyanosides sont le plus souvent localisés dans l'épiderme, mais les couches plus profondes en contiennent parfois. CHATIN (1861) a remarqué que lorsque les pétales sont épais, le pigment est réparti de préférence dans les tissus profonds, alors que dans les pétales minces on le trouve dans l'épiderme. Dans certaines plantes (*Lamium purpureum*), les poils de la couche inférieure des pétales en contiennent aussi. TEICHMANN (1941) a trouvé dans les pétales de *Viola tricolor* de la quercitrine sous forme d'agrégats de cristaux dendritiques, immédiatement après la mort des cellules, que celle-ci soit dûe à la température ou à la pénétration de poisons cellulaires (acides forts).

Parfois le pigment peut apparaitre dans des cellules méristématiques, contenant une sorte de gel, où il est intimement uni à des tanins. Ces vacuoles filamenteuses, très particulières, ressemblent à des chondriosomes (GUILLERMOND). Les pigments contenus dans ces vacuoles sont presque insolubles dans le formol et peu solubles dans l'alcool.

Dans les plantules de Ricin, GUILLERMOND a signalé des pigments anthocyaniques et oxyflavoniques et des tanins dans les cellules épidermiques des cotylédons, dans certaines cellules isolées de l'épiderme de l'axe hypocotylé et dans de nombreuses cellules en files du parenchyme de la racine.

Dans *Rubus fruticosus*, il existerait dans chaque cellule deux catégories de vacuoles :

— une grosse vacuole centrale, dans les cellules de l'épicarpe et les assises périphériques du mésocarpe, contenant des tanins et un pigment anthocyanique rouge ;

— de petites vacuoles périphériques très nombreuses, sans tanin et avec un pigment bleu violacé, en partie cristallisé.

La distribution histologique est donc extrêmement variable. Il en est de même pour l'état particulier du pigment dissous ou cristallisé, seul ou associé à des « co-pigments » qui, nous le verrons plus loin, peuvent modifier considérablement la couleur de la fleur.

### Répartition dans les organes végétaux.

On trouve dans les feuilles, soit des traces de pigments anthocyaniques, soit au contraire des quantités telles qu'elles donnent une pigmentation caractéristique et spécifique. Les pigments sont parfois localisés à la face inférieure des feuilles ; ainsi certaines feuilles aquatiques ont leur face aérienne verte et leur face inférieure violette. Dans d'autres cas, le pigment se concentre en plages plus ou moins importantes, formant des taches brun foncé ou noires, la couleur noire résultant de la superposition des teintes de l'anthocyanoside rouge et de la chlorophylle verte.

Source : MNHN, Paris

C'est encore à la localisation et à l'abondance des pigments anthocyaniques et flavoniques qu'il faut attribuer les teintes si vives, de rouges et de bruns qui caractérisent la flore tropicale et subtropicale, pour les plantes des régions humides et ombragées. Mais, d'autre part, les plantes des régions sèches et ensoleillées produisent encore plus d'anthocyanosides que celles poussant à l'ombre, En réalité, comme nous le verrons plus loin, les conditions de la formation des anthocyanosides ne sont pas univoques. Dans les pays chauds, il s'agit d'un phénomène d'adaptation aux conditions climatériques, différent de celui qui, dans les pays tempérés, produit la coloration normale des plantes exposées au soleil.

On trouve plus d'anthocyanosides dans les pétioles que dans les feuilles et il y en a dans presque toutes les tiges. Les écailles des bourgeons, les stipules en contiennent parfois.

Ils peuvent aussi exister dans les racines et les tiges souterraines (Betterave), localisés alors soit dans l'épiderme, soit dans les couches internes (*Solanum tuberosum*). Il en est de même pour les racines aériennes ou aquatiques, exposées ou non à l'action des facteurs externes. Dans *Allium Cepa*, SCHOOR (19 6) en a signalé sous forme cristalline dans l'épiderme rouge des écailles rondes du bulbe. Enfin, dans les fleurs, ils se développent surtout dans les pétales et le périanthe, mais on les trouve aussi dans les carpelles et dans le style.

Les anthocyanosides apparaissent encore dans les cellules du testa de certaines graines. Ainsi ALEKSANDROW et ALEKSANDROWA (1935) ont trouvé dans la graine de *Soja* un pigment localisé dans l'épiderme du tissu palissadique. La paroi cellulaire était par endroits colorée en jaune ; cette coloration fut attribuée par les auteurs à un produit de décomposition de l'anthocyanoside qui serait un phlobaphène. L'absence de coloration de la cellule elle-même serait dûe à la présence d'un isomère incolore du pigment anthocyanique.

Dans *Aegilops*, l'anthocyanoside se trouve dans les cellules épidermiques et le tissu parenchymateux de la glume et dans l'enveloppe interne du grain. Des flavones coexistent avec le pigment anthocyanique sous forme glucosidique dans les glumes blanches, à l'état libre dans les variétés rouges et sous les deux formes dans les glumes noires. Les anthocyanosides n'apparaissent que dans les épis violets de l'orge, non dans les autres. Il n'y en a pas dans l'avoine (LEWICKI, 1929).

La même plante peut renfermer des anthocyanosides très divers. Ainsi, dans la Capucine, ROBINSON et ROBINSON (1932) ont trouvé un dérivé de la pélargonidine dans les pétales de la fleur, un dérivé de la cyanidine dans le calice et un dérivé de la delphinidine dans les feuilles. De même, le dahlia pourpre contient trois dérivés des principaux types.

D'après BEALE, PRICE et STURGESS (1941), les dérivés de la pélargonidine prédominent dans les fleurs tropicales et subtropicales, alors que les dérivés de la delphinidine sont les plus communs dans les plantes alpines et dans celles des régions tempérées ; GASCOIGNE, RITCHIE et WHITE (1948) confirment cette distribution pour la flore

Source : MNHN, Paris

australienne. Chez les espèces tropicales, les formes rouges sont plus résistantes que les bleues.

Dans 32 espèces du genre *Tulipa*, on trouve de la pélargonidine, de la cyanidine et de la delphinidine, mais dans le sous-genre *Leiostemones* il n'existe que de la pélargonidine et de la cyanidine, tandis que dans le sous-genre *Eriostemones* on ne trouve que de la cyanidine et de la delphinidine. Les trois types d'anthocyanols coexistent dans la tulipe de jardin appartenant au genre *Eriostemones*, mais il s'agirait dans ce cas d'un effet de la sélection artificielle de mutants.

La localisation des pigments est donc très variable, mais ils sont très répandus et peuvent apparaître dans tous les organes.

Le rôle différent des anthocyanosides selon les plantes est assez curieux à signaler. Dans certaines, il est responsable de la coloration rouge des jeunes feuilles ; chez d'autres, du rougissement automnal de la feuille âgée, chez d'autres encore, il apparaît dans les deux cas. On sait que, dans certaines contrées, la forêt à l'époque de la pousse des jeunes feuilles est aussi flamboyante qu'elle l'est en France à l'automne. Bien que la coloration automnale des feuilles soit dûe, la plupart du temps, à l'apparition d'anthocyanosides, certaines feuilles, chez les Amentales en particulier, ne rougissent pas en cette saison ou deviennent jaunes ou brunes, sans traces d'anthocyanosides.

Nous verrons, en étudiant les processus de formation des pigments, que ceux-ci peuvent apparaître à la suite de traumatismes tels que les incisions, les piqûres d'insectes, par l'attaque des champignons, sous l'action des basses températures, ce qui expliquerait leur abondance dans les plantes alpines.

Les pigments flavoniques et anthocyaniques se retrouvent dans tout le domaine des végétaux et apparaissent non seulement dans la fleur, mais dans d'autres parties de la plante. Des anthocyanosides existent dans les mousses (Herzfelder, 1921) et dans certaines Fougères. Beale, Price et Sturgess (1941) ont signalé la présence d'un dérivé de la cyanidine dans les Conifères.

Bien que certains aient pu penser le contraire, ces pigments n'existeraient pas dans les Algues, ni dans les microorganismes (Bactéries). On n'en signale pas dans les Champignons ; cependant, Sen et Banerjea (1947) ont trouvé un dérivé flavonique dans *Polystictus sanguineus*. L'extraction chloroformique a fourni deux pigments, l'un rouge dont la nature n'est pas précisée, l'autre, jaune, qui s'apparenterait aux flavones.

D'autre part, il semble prouvé que des flavones existent dans le régne animal, provenant de la nourriture végétale absorbée par certains animaux. Franklin das Passos (1948) en a signalé parmi les pigments des ailes de papillons du genre *Peneis* (*Rhopalocera, Satyridae*). Okay (1947) affirme l'existence d'un pigment anthocyanique chez certains insectes, les Pentatomidés (*Nezara viridula*, var. *torquata, Palomena viridissima*). C'est un pigment bleu qui montre toutes les réactions des pigments anthocyaniques. Il est curieux de constater qu'il se trouve à la fois dans l'hémolymphe et dans l'exosque-

Source : MNHN, Paris

lette, accompagné d'un pigment jaune (une xanthoptérine), ce qui donne au lolal une couleur verte à l'hémolymphe. Il semble possible dans cette éventualité que les Pentatomidés, qui sont phytophages, prennent aux plantes leurs pigments anthocyaniques avec leur nourrilure et les accumulent dans leur organisme.

La bombichlorine trouvée dans le cocon vert du ver à soie appartiendrait au groupe des flavones. On pense que le pigment est absorbé par le ver avec les feuilles de mûrier, qu'il passe dans le sang, puis dans les glandes séricigènes el qu'ainsi il se retrouve dans le cocon.

Les pigments qui font l'objet de cette étude sont donc très répandus chez les végétaux, et c'est à eux que ces derniers doivent la richesse de leurs coloris. L'intérêt qu'ils présentent pour le botaniste et l'horticulteur justifie amplement les études qu'ils ont suscitées.

***

ALEKSANDROV (V. G.) et ALEKSANDROVA (O. G.). *Bull. Applied Botany, Genetics Plant Breeding* (U.R.S.S.), Ser. 3, n° 4 (1934). (*Chem. Abstr.*, 29, 5149).
BEALE (G. H.), PRICE (J. R.) et STURGESS (V. C.). *Proc. Roy. Soc.*, 130, 113-126 (1941).
BLASDALE (W. C.). — *J. Roy. Hort. Soc.*, 72, 240-5 (1947).
BLOUNT (B. K.). — *J. Chem. Soc.*, 1933, 1528.
CHATIN (A.). — *Bull. Soc. Bot.*, 8, 22-23 (1861).
FRANKLIN DAS PASSOS (C.). — *Entomol. News*, 59, 92-6 (1948).
GARY (W. Y.). — *Fla. Dept Agr. Chem. Division*, Mar. 1, 17-30 (1935). (*Chem. Abstr.*, 29, 7517).
GASCOIGNE (M.), RITCHIE (E.) et WHITE (D. E.). — *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 82, 44-70 (1948).
GERTZ (O.). — Studier öfver Anthocyan, *Akademisk Afhandkin. Luud.* 410 p. (1906) (in Wheldale-Onslow, p. 210).
GUILLERMOND (A.). — *C. R. Soc. Biol.*, 112, 648 (1933) ; 113, 270-2 (1933).
HERZFELDER (H.). — *Beih. Bot. Zbl.*, 38, 355-400 (1921) (in Blank, p. 259).
KLEIN (G.). — *Handbuch der Pflanzen Analyse*, II, 941-63 (1932), Springer, edit., Wien.
LEWICKI (S.). — *Mem. inst. natl. polonais écon. rurale Putawy*, 10, 293-336 (1929) (*Chem. Abstr.*, 27, 5097).
OKAY (S.). — *Rev. fac. sci. Univ. Istambul*, B-12, 89-106 (1947) (*Chem. Abstr.*, 42, 2684).
PARKIN (J.). — *Rep. Brit. Ass. London*, 862 (1903) (in Wheldale-Onslow, p. 217).
RAO (P. S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 17, 120-141 (1943).
ROBINSON (G. M.) et ROBINSON (R.). — *Biochem. J.*, 26, 1647-1664 (1932).
SCHORR (L.). — *Z. wiss. Mikroscop.*, 52, 369-79 (1936).
SEN (N. K.) et BANERJEA (P. R.). — *J. Ind. Chem. Soc.*, Ind. et News, 10, 53 (1947).
TEICHMANN (K.). *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, 29, 194-205 (1941).

Source : MNHN, Paris

## ISOLEMENT ET PRÉPARATION.

La première étape dans l'étude des pigments anthocyaniques et flavoniques est évidemment leur isolement et leur purification. Bien souvent, l'une et l'autre sont difficiles, et le premier effort des phytochimistes qui les ont étudiés a consisté à mettre au point des procédés d'extraction donnant un rendement convenable, et surtout permettant d'obtenir ces pigments aussi purs que possible.

Les difficultés qui ont dû être surmontées proviennent de ce que les pigments sont des mélanges d'aglycone et de glucoside, ou de plusieurs glucosides différents, mais extrêmement proches par leur constitution et leurs réactions chimiques. Or, il n'existe pas de méthodes générales pour l'isolement des glucosides ; d'autre part, l'emploi des techniques courantes de la chimie organique : cristallisations fractionnées, précipitation sous forme de sels, etc... apparaissait insuffisamment efficace. Ce n'est que par la mise au point et l'utilisation de techniques nouvelles que l'on est parvenu, dans ces vingt dernières années, à obtenir les pigments des fleurs sous forme pure et chimiquement définie.

### Pigments flavoniques.

D'une manière générale, les pigments flavoniques sont plus faciles à isoler et à obtenir purs que les pigments anthocyaniques ; aussi leur isolement et leur purification a donné lieu à un nombre bien moindre de recherches systématiques. Le plus souvent, on les obtient par l'emploi successif de divers solvants.

Il faut tout d'abord se débarrasser des huiles essentielles, de la chlorophylle, des tanins ; on y parvient par un traitement à l'éther ou un mélange éther-alcool méthylique, ou par le sulfure de carbone. L'extrait alcoolique obtenu après enlèvement de la chlorophylle est, soit traité à l'acétate de plomb, soit précipité par l'éther de pétrole. Naturellement, le traitement sera différent suivant la nature du dérivé flavonique étudié : flavone, flavonol, flavanone ou glucosides de ces pigments.

Les quelques exemples ci-dessous précisent les différents types de techniques employées.

La *tambuline* (Bose et Bose, 1939) se trouve sous forme de flavonol dans le fruit de *Zanthoxylum acanthopodium*. Les fruits pulvérisés grossièrement sont mis à macérer dans de l'alcool éthylique à 95°. Après concentration, l'extrait est versé dans 500 cm³ d'éther de pétrole qui sépare un précipité d'aspect goudronneux. Celui-ci est traité par l'alcool, d'où la tambuline cristallise en cristaux jaunes

Source : MNHN, Paris

qu'on lave à l'alcool et qu'on fait recristalliser d'un mélange d'acétone et d'acide acétique.

Szent-Gyorgyi (1938) prépare la *citrine* (mélange d'hespéridine et d'ériodictyol) en s'appuyant sur la solubilité des flavanones dans les solutions acides de sels de plomb, leur précipitation par le plomb en solution neutre, et sur la précipitation des sels de sodium et de potassium à partir d'alcool contenant un peu d'eau en ajoutant de la soude ou de la potasse. Il obtient ainsi 2 litres de solution de citrine à 2,5 p. 100 et 15 g de citrine insoluble à partir de 100 kg de citrons.

L'isolement des glucosides directement à partir de la plante utilise des techniques différentes.

Ainsi Tseng et Yi (1936) ont obtenu l'*hespéridine* de l'écorce de Citrus séché, extraite avec l'éther et l'alcool méthylique pour enlever les huiles essentielles, la chlorophylle et les tanins. Le résidu est extrait à l'alcool méthylique chaud pendant trois semaines, les impuretés sont éliminées de l'extrait par une solution méthylalcoolique saturée d'acétate neutre de plomb. Le plomb est enlevé par l'hydrogène sulfuré dans le filtrat, puis celui-ci est concentré dans le vide et il se sépare une grande quantité de cristaux blancs. Après purification par recristallisation à partir de l'alcool, on obtient l'hespéridine pure, qui par hydrolyse avec l'acide sulfurique dilué donne l'hespérétine, flavanone qui est l'aglycone de ce glucoside.

*L'hypérine*, glucoside à flavonol d'*Hypericum perforatum*, est obtenu (Jerzmanovska, 1937) en faisant tout d'abord l'extraction à partir de la plante séche broyée (330 g), par macération dans un litre d'alcool à 90° pendant trois heures ; puis par une deuxième macération de deux heures dans 800 cm³ d'alcool. L'extrait est évaporé dans le vide jusqu'à 150 cm³ ; on ajoute de l'eau et on élimine la chlorophylle par le sulfure de carbone. La solution hydroalcoolique est traitée par deux volumes d'éther qui sépare un liquide goudronneux. On évapore alors la solution éthéro-alcoolique dans le vide, et le résidu est traité par l'acétone. Il se forme un précipité gris jaune d'hypérine brute que l'on fait recristalliser à partir de l'eau en un produit jaune clair, en aiguilles, contenant 1,5, 2,3 ou 3,5 mol. d'eau.

Un traitement analogue a permis à Charaux et Rabate (1935) d'extraire l'hétéroside de *Sophora japonica*. Les fruits sont pressés et épuisés par l'alcool à 80° à l'ébullition pendant vingt minutes. Après filtration, on concentre en éliminant l'alcool ; l'addition à la solution tiède d'un égal volume d'éther provoque une cristallisation de sophoricoside brut, que l'on purifie dans l'alcool à 95°.

Enfin, il peut être intéressant d'indiquer la technique employée pour la préparation du rutinose, biose lié au flavonol quercétine, à partir de la rutine qui en est le rhamnoglucoside (Zemplen et Gerecs, 1938).

La séparation se fait par hydrolyse au moyen d'acide acétique dilué, bien que le biose lui-même subisse une hydrolyse lente. La rutine est chauffée à l'ébullition à reflux pendant six heures avec 150 cm³ d'acide acétique à 10 p. 100 dans lequel elle se dissout lente-

Source : MNHN, Paris

ment. On dilue la solution avec 150 cm³ d'eau et on laisse au repos toute une nuit dans la glace. On filtre pour séparer la partie solide (3,2 g). La liqueur-mère est agitée à la température du laboratoire avec du charbon de bois et le filtrat est évaporé dans le vide jusqu'à siccité. Le résidu, dissous dans 50 cm³ d'eau chaude, est agité de nouveau avec du charbon de bois, puis on chauffe une heure au bain-marie avec 5 cm³ d'anhydride acétique et 1 g d'acétate de sodium. On fait cristalliser le dérivé acétylé à partir de l'alcool méthylique. Il ne reste qu'à désacétyler le β-heptaacétylrutinose obtenu.

L'extraction de la *rutine* à partir du tabac utilise la percolation avec de l'alcool. On distille ce dernier sous pression réduite et la masse résiduelle est extraite avec de l'eau distillée bouillante. Les extraits aqueux sont mélangés et filtrés. Des cristaux de rutine, sous forme d'aiguilles microscopiques, se déposent lentement. On purifie par recristallisation à partir de l'eau bouillante (Couch et Krewson, 1944), (Couch, Krewson et Naghski). Le procédé d'extraction à partir du sarrasin est à peu près identique (Eskew, (1948), Couch, Krewson et Naghski (1947).

Mascre et Paris (1936), pour extraire la *rutine* de la Rue, épuisent la plante desséchée au Soxhlet par l'éther aqueux ; le rutoside se précipite à la surface de séparation des deux liquides. Ils le purifient en versant sa solution pyridinique dans vingt fois son poids d'eau distillée ; on obtient ainsi des cristaux jaunes pâles.

Dussy et Sannié (1947) ont préparé le *rhamnoflavonoside* des feuilles d'*Erythrophleum guineense* en traitant 200 g de feuilles sèches à trois reprises par l'alcool à 95° bouillant. L'extrait concentré à sec (30 g) est repris par 200 cm³ d'eau, la solution aqueuse agitée deux fois avec de l'éther et évaporée à sec. L'extrait (20 g) est repris par 50 cm³ d'alcool méthylique, et l'addition d'une grande quantité d'éther (950 cm³) provoque la formation d'un précipité qui est éliminé. On évapore à sec, reprend par le méthanol et précipite à nouveau d'autres impuretés par l'éther. La solution éthérée est évaporée, l'extrait repris par 50 à 60 cm³ d'alcool à 95°, la chlorophylle précipitée par un égal volume d'eau. Par évaporation lente de la solution alcoolique, il se fait un précipité résineux qui est éliminé, puis des cristaux jaunes se déposent lentement, que l'on purifie par recristallisation de l'eau. Rendement 0,8 g par kilog de feuilles sèches.

Pour préparer le *citrifolioside*, glucoside flavanonique de *Citrus trifoliata* L., Sannié et Sosa (1949) traitent chaque partie du fruit (100 g), à deux reprises, par 500 cm³ d'alcool à 90° bouillant, chassent l'alcool sous vide à 50° et éliminent la plupart des impuretés en agitant le résidu aqueux (20 cm³) avec de l'éther. Le glucoside commence à cristalliser de cette solution aqueuse au bout de 24 heures. On le purifie par recristallisation de l'eau, puis de l'alcool méthylique absolu.

La purification des extraits de plantes peut être faite, en partie tout au moins, par l'emploi de levure de bière haute qui attaque les oses fermentescibles en respectant les hétérosides. Rabaté et Dussy

Source : MNHN, Paris

(1936-1938) sont ainsi parvenus à isoler le rutoside et le sophoraflavonoloside des eaux mères de la préparation du sophoricoside.

La méthode chromatographique, que nous étudierons plus complètement à propos de l'isolement des anthocyanosides, a été appliquée aussi à celui des flavones. Dès 1938, ROBEZNIECKS l'avait employé pour caractériser les flavonosides de la citrine ; elle avait permis à Mlle BEAUQUESNE (1947) d'isoler sur alumine le flavanoside de *Swartzia madagascariensis*. De même KHORANA et MOTIWALA (1948) ont séparé la calycoptérine des autres pigments extraits de *Calycopteris floribunda*. Les solutions benzéniques des extraits de feuilles ont été chromatographiés sur divers adsorbants : carbonate de soude, charbon activé, cendre de bois, magnésie et alumine activée ; les résultats les meilleurs furent obtenus avec ces deux dernières substances.

## Les pigments anthocyaniques.

L'isolement et surtout la purification des substances de ce groupe sont particulièrement ardues, et ce n'est qu'avec l'aide de techniques originales que l'on est parvenu à obtenir des résultats satisfaisants. Ces techniques sont celles du coefficient de partage dans des solvants non miscibles, mise au point et utilisée par ROSENHEIM, WILLSTÄTER et ses collaborateurs puis ROBINSON et son école, et la chromatographie employée surtout par KARRER et ses élèves.

La première technique convient particulièrement bien à l'isolement des anthocyanosides différents, coexistant dans une même plante. Elle permet aussi d'identifier les constituants des mélanges d'anthocyanosides et d'anthocyanols.

La chromatographie a permis d'isoler avec une relative facilité et dans un grand état de pureté les pigments à partir de mélanges complexes d'anthocyanosides naturels.

### EXTRACTION.

Dans les recherches anciennes sur les anthocyanosides, on précipitait ces pigments par l'acétate de plomb, dans les extraits obtenus après macération ; on décomposait les sels de plomb par l'hydrogène sulfuré ou le sulfate de sodium et on précipitait finalement le pigment de sa solution alcoolique par l'éther. Cette méthode est encore parfois employée, pour l'extraction des anthocyanosides des oranges par exemple (PATANE, 1948).

Notons que dès 1860, FILHOL avait utilisé, sans le savoir, le principe de la chromatographie actuelle. Il ajouta de l'alumine à un extrait de fleurs de Verveine ; l'alumine devint jaune et le liquide surnageant retint une coloration pourpre.

La plupart des méthodes d'extraction actuellement utilisées sont basées sur une observation de WRAY, faite en 1670 et rapportée par Miss WHELDALE ONSLOW. Cet auteur, ayant laissé tomber sur une

Source : MNHN, Paris

fourmillière mise à nu des fleurs bleues de chicorée, vit les fourmis accourir et déposer sur les fleurs des gouttelettes d'un liquide, évidemment de l'acide formique. Aux endroits touchés par ce liquide, il se formait immédiatement des taches rouges. Le pigment bleu des fleurs pouvait donc se combiner avec les acides en donnant un dérivé rouge.

Les anthocyanosides ont en effet un caractère amphotère. Avec les acides, on obtient des sels d'oxonium insolubles ou peu solubles dans l'eau et l'alcool. Ces sels d'oxonium ont été étudiés en particulier par BAYER, COLLIE et WERNER, puis WILLSTÄTTER rattacha les anthocyanosides aux sels de flavylium (voir p. 44).

Les procédés d'extraction de ces pigments utilisent précisément l'insolubilité de leurs sels avec les acides. Voici les principes généraux sur lesquels ils sont basés (WILLSTÄTER, ROBINSON).

Les organes frais, ou séchés et pulvérisés, sont mis à macérer dans de l'acide acétique pur ou dans de l'alcool méthylique chlorhydrique, ou dans tout autre solvant analogue acidifié. L'extrait obtenu, d'aspect sirupeux, fortement coloré en rouge, est précipité par l'éther ; on répète à plusieurs reprises ces dissolutions et ces précipitations, au besoin en faisant varier le solvant. Les anthocyanosides sont ainsi obtenus dans un état de pureté relative. Pour les purifier davantage, on les fait cristalliser à l'état de picrate, en ajoutant une solution d'acide picrique à la solution du pigment dans l'acide chlorhydrique aqueux ou hydroalcoolique, à une concentration convenable. Le picrate cristallise en général facilement ; on le reprend ensuite par l'acide chlorhydrique alcoolique et par l'éther pour le transformer en chlorure.

C'est ainsi que WILLSTÄTER isola de nombreux anthocyanosides : callistéphine, chrysanthémine, idœine, kéracyanine, mécocyanine, pæonine, malvine, pétunine, violanine. Ce dernier pigment est extrait de *Viola tricolor* avec un rendement de 24 p. 100, mais il est loin d'en être toujours ainsi et parfois le rendement est très faible. Il varie du reste dans de larges limites selon la quantité du pigment que contient la fleur étudiée, et suivant les difficultés d'extraction, très variables d'une plante à l'autre.

Ainsi les pigments du bleuet et du coquelicot sont très difficiles à isoler, tandis que le rendement est excellent avec le dahlia rouge foncé, les chrysanthèmes et, comme nous venons de le dire, pour certaines violettes cultivées. Il est curieux de noter que certains horticulteurs ont pu obtenir des variétés de fleurs de coloration très intense dont les pétales desséchés peuvent presque être considérés comme de l'anthocyanoside brut (ROBINSON, 1935).

Les exemples ci-dessous montrent comment divers auteurs ont employé des procédés d'extraction légèrement différents les uns des autres.

a) *Isolement du pigment des fleurs d'*Antirrhinum majus. — Ces fleurs contiennent un mélange d'anthocyanosides et de flavonosides. Voici comment Miss WHELDALE ONSLOW sépare les uns des autres.

On fait bouillir les fleurs fraîches avec de l'eau et on filtre. Les

Source : MNHN, Paris

anthocyanosides sont alors précipités sous forme de sels de plomb par l'acétate de plomb cristallisé ajouté à la solution chaude. On obtient des précipités de couleurs variées selon les fleurs employées. Après filtration, on décompose le sel de plomb par l'acide sulfurique à 5-10 p. 100. Le sulfate de plomb étant filtré, on obtient une solution rouge vif contenant tous les pigments sous forme de glucosides en solution diluée acide. On fait alors bouillir la solution avec un réfrigérant à reflux pendant plusieurs heures. Après cette hydrolyse, les aglycones moins solubles se séparent par refroidissement sous forme d'une poudre brun rouge ou pourpre. On les filtre, et après lavage et séchage ils sont broyés finement. On fait alors une extraction par l'éther à l'ébullition jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus en jaune. Les anthocyanols sont ainsi complètement séparés des pigments flavoniques, solubles dans l'éther. Le résidu est repris par l'alcool absolu, filtré et ainsi débarrassé de toutes substances solubles dans l'alcool pouvant s'être formées pendant l'hydrolyse. La solution dans l'alcool absolu est évaporée complétement, puis versée dans un grand volume d'éther qui précipite les anthocyanols et laisse en solution toutes traces de flavones qui auraient pu subsister. On refait une extraction à l'éther dans ce même but. Il semble que, dans ce cas, la méthode de précipitation donne de bien meilleurs résultats au point de vue pureté ; si l'on emploie la méthode par cristallisation, des flavones peuvent syncristalliser avec les anthocyanols et passer inaperçues.

Ce procédé constitue une méthode classique, et il a été utilisé par de nombreux auteurs avec quelques variantes. Ainsi Sakuma et Momose (1935) l'appliquent à l'extraction des substances colorantes de la canne à sucre, l'extrait étant obtenu par digestion pendant trois jours dans l'acide acétique glacial, puis agité avec de l'éther, précipité par l'acétate neutre de plomb à 10 p. 100, et le précipité décomposé par ébullition huit heures avec de l'acide sulfurique à 5 p. 100. Les tanins sont enlevés à l'eau bouillante.

Chika Kuroda et Mizu Wada (1935) font l'extraction du chlorure de cyanine à partir des feuilles séchcs de Shiso pulvérisées, avec de l'éther de pétrole, pour éliminer les pigments étrangers. On traite ensuite par l'alcool méthylique chlorhydrique. Le chlorure de cyanine est précipité par l'éther, mis en solution aqueuse et transformé en sel de plomb. Après décomposition de celui-ci, le pigment est traité par un alcali en atmosphère d'hydrogène, puis on acidifie.

L'isolement de la delphine de *Salvia patens* par Reynolds, Robinson et Scott Moncrieff (1934) est légèrement différent. Après obtention du sel de plomb, on dissout celui-ci dans l'acide acétique et on reprécipite par l'éther. Le sel de plomb est décomposé par l'alcool méthylique, l'acide chlorhydrique et l'alcool propylique ; par addition d'éther, on précipite le chlorure. Le pigment complexe est hydrolysé par l'alcool méthylique chlorhydrique aqueux froid et, à partir de celui-ci, on fait cristalliser le pigment brut avec et sans addition d'alcool méthylique.

Source : MNHN, Paris

b) *Extraction des anthocyanosides des fleurs de* Ribes sanguineum (NOLAN et BRADY, 1936).

Les fleurs sont épuisées par l'alcool éthylique à 0,6 p. 100 d'acide chlorhydrique. A l'extrait on ajoute une solution aqueuse d'acide chlorhydrique pour amener la concentration en acide chlorhydrique à 1,2 p. 100, puis de l'acide acétique glacial (2/3 du volume). Le pigment est précipité par addition de 2,5 volumes d'éther sec ; après élimination de la couche éthérée, on obtient une masse gélatineuse que l'on sèche et qui est redissoute dans de l'alcool méthylique chlorhydrique chaud, d'où l'on obtient l'anthocyanoside à peu près pur.

Pour obtenir l'anthocyanol à partir de ce dernier, on l'hydrolyse par ébullition avec de l'acide chlorhydrique à 12 p. 100, et l'on identifie séparément les glucides par les méthodes classiques et l'aglycone par ses réactions colorées.

YAMAMOTO (1934) extrait les pigments des fruits de mûres par l'acide chlorhydrique à 1 p. 100. L'extrait est neutralisé par la soude diluée, puis précipité par l'acétate basique de plomb, et le précipité traité par l'alcool méthylique à 7 p. 100 d'acide chlorhydrique, le pigment transformé en picrate pour le purifier, le picrate transformé en chlorure en le dissolvant dans un peu d'eau et en ajoutant 3 à 4 volumes d'acide chlorhydrique concentré ; on abandonne ensuite plusieurs jours à la glacière. Le précipité violet est recristallisé dans l'alcool éthylique à 3 p. 100 d'acide chlorhydrique.

c) *Pigment du chou-rouge.* — Il a été étudié par de nombreux auteurs, en particulier par WILLSTAEDT (1935) et par I. CHMIELEWSKA (1933).

WILLSTAEDT extrait 200 g de farine de chou avec 564 $cm^3$ d'alcool méthylique et 36 $cm^3$ d'acide chlorhydrique concentré. Le pigment se sépare à l'état sirupeux par addition de 560 $cm^3$ d'éther. On le lave avec de l'acétone et de l'éther, on le dissout dans l'eau, le neutralise avec de l'ammoniaque et y ajoute une solution de 5 g d'acide dichloropicrique. Le lendemain, après addition de dichloropicrate d'ammoniaque, la suspension est agitée plusieurs fois avec un mélange de deux partie d'ammoniaque et d'une partie d'acétophénone. Les extraits sont réunis, filtrés et additionnés de deux volumes d'éther absolu. Le précipité d'anthocyanoside est filtré, dissous dans de l'alcool méthylique à 2,5 p. 100 d'acide chlorhydrique et purifié en répétant à plusieurs reprises la précipitation et la redissolution.

CHMIELEWSKA (1933) traite un kg de chou rouge séché et pulvérisé par 2,5 litres d'alcool méthylique contenant 2 p. 100 d'acide chlorhydrique pendant 16 à 18 heures, filtre le résidu et le lave avec un litre d'alcool méthylique à 1 p. 100 d'acide chlorhydrique. Le filtrat est traité par deux volumes d'éther, abandonné deux heures puis décanté. La masse rouge cerise foncé est dissoute dans l'alcool méthylique chaud et filtrée après vingt-quatre heures pour enlever les sels minéraux insolubles, puis reprécipitée par addition de quatre volumes d'éther. Le précipité, dissous dans l'eau, est converti en sel de plomb insoluble par addition d'acétate neutre de plomb à 2 $H_2O$. Le sel de plomb lavé à

Source : MNHN, Paris

l'alcool méthylique et séché à l'air est transformé en chlorure par dissolution dans l'alcool méthylique à 3 p. 100 d'acide chlorhydrique, puis cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool méthylique chlorhydrique.

La méthode que WILLSTÄTER et BURDICK ont utilisé pour isoler la callistéphine a été employée aussi par DUNCAN et DUSTMAN (1936) pour obtenir le pigment de la « Winnesap Apple ».

La peau du fruit est extraite pendant vingt-quatre heures par de l'alcool éthylique à 0,1 p. 100 d'acide chlorhydrique, la solution alcoolique filtrée et la matière colorante précipitée dans le filtrat par l'acétate neutre de plomb. Après douze heures de repos, le précipité gélatineux gris-vert de sel de plomb est séparé, lavé à l'eau froide, séché à l'air sur le filtre puis traité par l'acide acétique glacial ; la matière colorante seule se dissout, à l'exclusion de beaucoup d'impuretés colorées. Du filtrat acétique rouge foncé, le pigment est précipité par deux volumes d'éther. On sépare par filtration le sel de plomb ainsi obtenu et on le décompose sur le filtre par un mélange de dix parties d'alcool propylique pour une partie d'alcool méthylique contenant 25 p. 100 d'acide chlorhydrique ; quelques impuretés restent non dissoutes. Le chlorure est précipité dans le filtrat alcoolique par addition de trois à quatre volumes d'éther, filtré, lavé à l'éther et redissous dans l'alcool éthylique à 0,1 p. 100 d'acide chlorhydrique. On répète cette purification par formation du sel de plomb qui est traité comme nous venons de le dire ; puis le chlorure est transformé en picrate en additionnant sa solution dans l'eau chaude d'une solution chaude d'acide picrique ; le picrate est encore transformé en chlorure par dissolution dans l'alcool méthylique à 5 p. 100 d'acide chlorhydrique et précipitation par quatre ou cinq volumes d'éther sec. Le chlorure rouge, amorphe, forme de longues aiguilles à reflets bronzés par lente évaporation de sa solution hydroalcoolique chlorhydrique. Il faut cinq cristallisations pour avoir un produit sans particules amorphes, et apparemment pur.

On voit que tous ces procédés, qui s'appuient sur les mêmes principes, sont assez longs et compliqués. Malgré cela, on n'obtient ainsi que des produits imparfaitement purifiés. C'est en cherchant à les simplifier et à les rendre plus efficaces que l'on a été conduit à mettre au point les deux autres méthodes que nous allons exposer maintenant avec quelques détails.

La première, que l'on peut appeler *méthode de partage entre des solvants non miscibles*, a été mise au point et utilisée par WILLSTÄTER et ses élèves, ZOLLINGER (1916) et SCHUDEL (1918), puis par la plupart des auteurs qui ont eu à étudier les anthocyanosides. Elle permet, non seulement de séparer avec succès les anthocyanols des anthocyanosides et de décomposer ceux-ci en leurs constituants, mais aussi de séparer les monoglucosides des diglucosides et des anthocyanols, ce qui a constitué une étape importante dans la classification de ces pigments selon leur nature. La méthode de partage a permis aussi de reconnaître le degré d'homogénéité de ces pigments et nous verrons combien, grâce à elle, les travaux de LÉVY et ROBINSON (1931) en particulier ont éclairci la constitution des anthocyanosides complexes.



Source : MNHN, Paris

On sait que lorsqu'un corps soluble est mis en présence de deux solvants non miscibles, il se partage entre les deux solvants dans un rapport simple.

Prenons par exemple deux solvants tels que l'éther et l'eau. On veut y dissoudre de l'acide acétique. Le coefficient de partage est de 2,1, ce qui veut dire que dans 100 cm³ d'eau en présence de 100 cm³ d'éther, 10 g d'acide acétique se répartiront dans les proportions suivantes : eau : 6,7 ; éther : 3,2. Si l'on renouvelle l'opération après décantation de l'éther, les 6,70 g restants vont se répartir comme suit :

Eau : 4,5 Éther : 2,2

Par répétition du procédé, on arrive à enlever complètement le corps dissous de la couche aqueuse au moyen de l'éther.

Le coefficient de partage étant le rapport entre les quantités dissoutes dans des volumes égaux, il faut tenir compte des volumes des solvants.

La méthode du coefficient de partage présente donc deux avantages :

1° elle permet de s'assurer de la pureté du corps, le coefficient de partage devant être constant entre deux mêmes solvants ;

2° elle permet d'extraire complètement un corps dissous dans un liquide au moyen d'un solvant non miscible bien choisi.

Ainsi s'explique l'utilisation de ce procédé dans le cas des anthocyanosides, et nous allons voir que Willstätter et Zollinger (1916). ont pu obtenir de cette façon des résultats précis et intéressants.

La méthode est basée sur le fait que la solubilité des anthocyanols et des anthocyanosides n'est pas la même dans l'alcool iso-amylique et dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0,5 p. 100. Willstätter a choisi ce chiffre car, si l'on emploie des acides plus dilués, il commence à se faire une isomérisation en pseudo-base. D'autre part, si l'acide est plus concentré, le chiffre de partage rejoint celui dans l'alcool amylique.

Alors que les anthocyanols sont facilement solubles dans l'alcool amylique, les monoglucosides le sont moins et les diglucosides s'y dissolvent difficilement. Les chiffres seraient de 100 pour les anthocyanols, 10 à 20 pour les monoglucosides et 1 à 2 pour les diglucosides.

Ainsi peut-on connaître la pureté d'un pigment. Si un diglucoside ou un monoglucoside contient un peu d'anthocyanol, même des traces, il y a entre la 1re et la 2e extraction par l'alcool amylique une forte baisse du coefficient de partage.

Les auteurs complètent cette méthode par un examen colorimétrique. Voici la marche suivie pour l'ensemble de l'opération : 0,01 g de chlorure du pigment est dissous dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 p. 100 et cette solution est extraite deux fois par 50 cm³ d'alcool amylique qui doit être exempt de pyridine. Les solutions de comparaison sont préparées pour chaque essai avec 1 à 2 mg de chlorure d'anthocyanol (pour dissoudre les chlorures difficilement solubles, on les chauffe avec 1 cm³ d'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool mé-

Source : MNHN, Paris

thylique et celle solution est ramenée à 50 cm³ par l'alcool amylique). Les deux solutions obtenues par extraction avec l'alcool amylique sont comparées colorimétriquement, chacune séparément, avec les solutions témoins de concentrations connues. La quantité de matière colorante dans la deuxième extraction est calculée d'après celle trouvée dans la première. Il faut tenir compte dans les calculs que, dans la deuxième solution, il y a moins de matière colorante que dans la première. Si l'on obtient des chiffres analogues dans les deux extractions successives par l'alcool amylique, cela prouve que le pigment est pur.

Selon les auteurs, les solvants varient. ROSENHEIM préconise l'alcool butylique au lieu de l'alcool amylique ; il semble que l'alcool butylique soit à préférer dans le cas des diglucosides, le coefficient de partage dans l'alcool amylique étant trop faible.

Mais la technique doit être très minutieusement précisée ; on sait que parfois le coefficient de partage varie avec la concentration, et les résultats sont alors faussés. Voici, par exemple, comment opèrent LÉVY et ROBINSON (1931).

La couleur des solutions dans les deux couches étant différente, ces auteurs les comparent directement entre elles, en utilisant des solvants ayant la même composition pour les deux solutions à comparer. Pour cela, ils prennent M cm³ de la couche d'alcool amylique et N cm³ de la couche acide. Ils ajoutent à M cm³ de la couche d'alcool pigmenté N cm³ de solution d'acide chlorhydrique à 1 ou 0,5 p. 100 et complètent à 50 cm³ avec de l'alcool éthylique. Cette solution est comparée avec une solution contenant N cm³ de la couche aqueuse acide additionnée de M cm³ d'alcool amylique et complétée, elle aussi, à 50 cm³ avec de l'alcool éthylique.

L'alcool amylique et la solution aqueuse acide doivent être amenés à un équilibre réciproque ; pour cela, on agite l'alcool amylique à plusieurs reprises avec de la solution acide neuve à 0,5 p. 100 ou 1 p. 100 d'acide chlorhydrique ; cet alcool amylique sert à son tour à saturer la solution aqueuse chlorhydrique. Enfin, il est utile d'employer un écran vert pour la colorimétrie des pigments.

Dans le cas des chlorures d'oenine synthétique et naturel, les coefficients de partage varient avec la concentration des solutions et, pour avoir des valeurs constantes, il faut ajuster l'alcool amylique. Au dessous d'une certaine valeur de la concentration, il y a concordance entre les chiffres observés pour le chlorure naturel et pour le pigment synthétique.

En portant, dans les courbes obtenues, en abscisses les logarithmes des concentrations de la solution amylique et en ordonnées ceux des concentrations dans la couche aqueuse acide, on obtient des droites de pente 0,5. Il semble donc que les sels des pigments soient associés à des molécules doubles en solution aqueuse et à des molécules simples dans l'alcool amylique.

La couleur des solutions dans l'alcool amylique est notablement différente, d'un rouge plus bleu, que celle de la couche acide. Dans cette dernière, la concentration de l'ion Cl est si grande par rapport à

Source : MNHN, Paris

celle du pigment que la dissociation ionique doit intervenir. Les ions oxonium peuvent être, soit libres dans la solution, soit liés aux ions Cl par des électrovalences ; on peut admettre que l'association des sels ou des cations se produit en milieu aqueux.

Il est probable que les difficultés rencontrées dans la cristallisation des anthocyanosides et des anthocyanols à partir des solutions aqueuses acides sont liées à cette association, ainsi que le bleuissement provoqué par le tanin dans les solutions d'oenine. Le tanin peut en effet se combiner à l'oenine, même en présence d'une grande quantité d'acide minéral. Mais on n'a pu encore établir si ce bleuissement est dû à la couleur de cette combinaison ou à la dissociation des complexes de l'oenine.

La plupart des autres monoglucosides, la callistéphine par exemple, se comportent d'une manière plus normale que le chlorure d'oenine, et leur coefficient de partage est indépendant de la concentration (Robinson, 1932).

L'emploi des solvants variés et plus ou moins spécifiques est parfois très avantageux. Ainsi Willstäter (1918) est arrivé à séparer dans des mélanges complexes les anthocyanols et les anthocyanosides mono et diglucosides, à partir d'une solution aqueuse, par l'emploi des solvants organiques, en même temps qu'à l'aide de l'acide picrique, ou mieux des acides chloropicrique et dichloropicrique, qui ont une grande influence sur le coefficient de partage. L'éther seul ne permet pas l'extraction de l'anthocyanol à partir des solutions aqueuses acides, mais la solution éthérée d'acide picrique donne un rendement de 100 p. 100. Ce mélange est ainsi spécifique pour les anthocyanols ou les monoglucosides.

Ces mêmes monoglucosides sont extraits par la diéthylcétone, à l'exclusion des diglucosides. Pour isoler ces derniers, on peut employer un mélange d'acétophénone, d'alcool amylique et d'acide picrique. On parvient ainsi à séparer et même à estimer à peu près quantitativement les trois catégories de substances qui constituent les pigments anthocyaniques.

Dans certains cas, l'acétate d'éthyle a aussi été utilisé avec succès, par exemple par Miss Grove et Robinson (1931) pour le chlorure de 3-β-galactosidylcyanidinol. Le chlorure est dissous dans une solution aqueuse saturée et froide d'acide picrique ; on agite avec 50 cm³ d'acétate d'éthyle pur, préalablement saturé d'acide picrique. La couche d'acétate d'éthyle est séparée, diluée avec 300 cm³ d'éther et extraite avec 100 cm³ d'acide chlorhydrique à 0,5 p. 100. On lave deux fois la solution aqueuse acide avec 100 cm³ d'éther et on compare au colorimètre avec la liqueur mère débarrassée également de l'acide picrique par l'éther. Dans ces conditions, l'acétate d'éthyle extrait jusqu'à 50,2 p. 100 du pigment à partir de la solution aqueuse d'acide picrique.

Cette méthode est celle qui a servi en 1918 à Willstäter et Schudel pour purifier un type nouveau d'anthocyanoside, celui de la betterave rouge, *Beta vulgaris*. Par suite de son instabilité, le pigment ne pouvait être extrait de sa solution aqueuse que par un mélange

Source : MNHN, Paris

d'alcool isoamylique et d'acétophénone contenant de l'acide dichloropicrique. Nous verrons plus loin que cette classe des anthocyanosides azotés, qui se trouvent encore dans *Bougainvillea glabra*, *Celosia cristata*, *Atriplex hortense atrosanguineus*, nécessite des techniques spéciales pour leur extraction et leur isolement.

La deuxième méthode qui a permis d'obtenir des produits très purs et de séparer les mélanges d'anthocyanosides en leurs constituants est *la chromatographie*, surtout employée par KARRER et son école. Voici comment KARRER et STRONG (1936) décrivent l'isolement et la purification du chlorure de pœonine.

La solution aqueuse du pigment, après filtration, est passée sur une colonne d'alumine ; à la partie supérieure se forme une bande pourpre, au dessous une bande bleu vif. La colonne est lavée avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci passe absolument claire ; on élue alors la zone bleue avec de l'acide chlorhydrique dilué. L'élution de la zone pourpre est plus difficile et il faut la répéter deux fois. Les liquides d'élution et des derniers lavages sont concentrés et fournissent le chlorure de cyanine pur ; les premiers filtrats contiennent du chlorure de pæonine pur.

KARRER et WEBER (1936) ont réalisé par la même technique la séparation des constituants d'un mélange d'anthocyanosides naturels, ceux provenant d'*Althaea rosea* (althéine). Après essai de différents adsorbants, ils choisirent du gypse spécialement préparé, en grains ne dépassant pas 15 microns.

2 g de chlorure d'althéine en solution aqueuse sont passés à travers une colonne de gypse de 80 cm de haut ; le pigment se sépare en deux fractions, l'une S fixée à la partie supérieure de la colonne, l'autre F dans le filtrat. La fraction S est éluée par l'acide chlorhydrique très dilué, dans lequel elle se dissout à chaud. Après évaporation de l'acide en excès et concentration de la solution dans le vide, on répète la chromatographie sur gypse, qui donne une séparation en deux zones colorées nettement distinctes, forment deux plages superposées dans la partie supérieure de la colonne, $S_1$ en haut, $S_2$ au-dessous ; le filtrat ne contient plus de pigment. Les zones $S_1$ et $S_2$ sont éluées séparément par l'acide chlorhydrique dilué, évaporées et concentrées dans le vide à 30°. On concentre de même la fraction F. Les trois solutions sont précipitées sous forme de picrates par une solution aqueuse d'acide picrique et les picrates recristallisés à partir de l'eau bouillante. Après plusieurs cristallisations, la fraction F donne de belles aiguilles.

Les pigments sont transformés en chlorhydrates par dissolution dans l'alcool méthylique à 2 p. 100 d'acide chlorhydrique et précipitation par l'éther. Celui de la fraction F est le monoglucoside d'un éther diméthylique de la delphinidine. Par comparaison de ce pigment F au colorimètre avec des solutions tamponnées d'œnine et après vérification par la méthode de partage entre l'acide chlorhydrique diluée et l'alcool amylique, les auteurs concluent que F est vraisemblablement de l'œnine.

Source : MNHN, Paris

La fraction $S_2$ fournit un chlorhydrate qui renferme 6,02 p. 100 de —OCH3 ; divers autres essais prouvent qu'il s'agit d'un monoglucoside de l'éther 3'-5' diméthylique de la delphinidine ; $S_1$ serait le monoglucoside de l'éther 3' méthylique de cette même delphinidine avec un peu de glucoside de la delphinidine.

La séparation ainsi réalisée de composés très voisins dans un état de pureté assez grand permet de faire ensuite beaucoup plus aisément et sûrement les réactions spécifiques qui différencient les anthocyanols et les anthocyanosides les uns des autres. C'est une des grandes supériorités de la chromatographie ; en l'employant concurremment avec la méthode de partage, on peut déterminer la constitution de pigments fort complexes.

Les difficultés pour l'isolement et la préparation des produits purs sont particulièrement grandes avec les pigments azotés isolés depuis 1918 (Schudel) et classés avec les anthocyanosides, mais qui se séparent des trois grands groupes d'anthocyanosides précisément par la présence d'azote dans leur molécule. Le principal est la bétanine de *Beta vulgaris*, étudié récemment par Ainley et Robinon (1937); il est difficile d'avoir des produits purs et le rendement de l'extraction est très faible.

L'extrait acido-alcoolique de racine séchée est traité par la lithine ; il se forme un précipité qui contient, après déshydratation, 16 p. 100 du pigment. La purification se fait par précipitation à l'acétate de plomb, puis par cristallisation à partir de la solution aqueuse acidifiée ou à partir de la solution alcoolique par l'éther exempt de peroxydes.

Voici la technique mise au point par Pucher, Curtis et Vickery (1938). La pulpe de betterave, séchée et pulvérisée grossièrement, est traitée trois ou quatre fois de suite par l'alcool à 95° bouillant en filtrant chaque fois, ce qui élimine beaucoup d'impuretés. 100 g du résidu, séché et finement pulvérisé, sont extraits par 150 cm³ d'alcool éthylique à 95° et 15 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 dans l'alcool. On agite vingt minutes à la température du laboratoire ; on ajoute encore 350 cm³ d'alcool et on agite trente minutes. On sépare ce premier extrait qui contient la plus grande partie du pigment, et l'on répète quatre fois l'extraction dans les mêmes conditions. Après filtration, les extraits réunis sont neutralisés exactement au rouge congo par addition goutte à goutte de solution aqueuse de lithine à 9 p. 100.

Après dépôt du précipité, la couche alcoolique est décantée, le précipité lavé à plusieurs reprises par décantation avec de l'alcool à 95°, puis mis dans l'acétone et filtré. On sèche, on pulvérise finement et l'on conserve en flacons bouchés. Le rendement est en général de 5 à 8 g.

Le pigment est ensuite purifié par précipitation à l'acétate de plomb. 5 g de poudre sont dissous dans 300 cm³ d'eau ; on filtre, puis on ajoute très lentement une solution d'acétate de plomb à 30 p. 100, jusqu'à ce qu'un prélèvement témoin clarifié par centrifugation ne précipite plus. Le précipité est centrifugé, lavé trois fois à l'eau, mis

Source : MNHN, Paris

en suspension dans l'acétone et filtré sous vide, de manière à avoir un gâteau cohérent qu'il ne faut pas sécher. Le produit est trituré avec 20 cm³ d'alcool méthylique anhydre pour obtenir une pâte légère que l'on fait passer dans un tube à centrifuger à l'aide d'alcool méthylique. Le précipité collecté est lavé deux fois avec 20 cm³ d'alcool méthylique acidifié et deux fois avec 10 cm³ d'alcool méthylique anhydre. On réunit les extraits clairs obtenus et on les traite avec cinq à six volumes d'éther soigneusement débarrassé de peroxydes afin d'éviter l'oxydation et la destruction partielle du pigment. On abandonne au frais plusieurs heures, puis le précipité est filtré, lavé à l'éther et séché dans un exsiccateur sur acide sulfurique. Rendement : 0,5 g à 0,7 g.

Pour faire cristalliser, on met 500 mg du pigment ainsi purifié dans 4,5 cm³ d'eau et on triture pour désintégrer complètement les particules. On chauffe alors au bain-marie jusqu'à ce que la solution soit à 70°, on ajoute 0,5 cm³ d'acide chlorhydrique décinormal et on agite jusqu'à ce que la température atteigne 75-76°. La solution est rapidement filtrée et le résidu lavé à l'eau chaude. Le filtrat clair est abandonné au frais pendant six heures, on filtre de nouveau et on lave successivement à l'eau glacée, à l'alcool absolu et à l'éther pur. On sèche pendant une nuit sur vide sulfurique, on pulvérise dans un mortier d'agate et on sèche sur anhydride phosphorique à la température du laboratoire. Le rendement est de 0,2 à 0,3 g.

Pour obtenir l'aglycone, la bétanidine, voici comment procèdent Ainley et Robinson (1937). La pulpe de betterave est mise à macérer dans l'eau où elle fermente spontanément, puis on extrait à l'alcool amylique et on sépare le pigment de ce solvant par l'éther de pétrole. On le reprend ensuite par l'eau en solution concentrée et on le purifie à l'aide de différents solvants, pour terminer par une cristallisation dans l'acide chlorhydrique dilué.

Comme on le voit, l'isolement des pigments azotés est plus délicat encore que celui des anthocyanosides ordinaires. Nous terminerons leur étude par l'exposé du procédé employé par Price et Robinson (1937) pour l'extraction, l'isolement et la purification du pigment azoté de *Bougainvillea glabra*.

Les bractées des fleurs sont séchées dans un courant d'air et pulvérisées. 1000 g de cette poudre sont recouverts d'alcool méthylique chlorhydrique, en remplaçant plusieurs fois le solvant. Au bout d'un à quatre jours, la solution est mise de côté et on fait une nouvelle extraction avec un second kilog. de poudre. Par traitement à l'éther de pétrole, toute la matière colorante des extraits est précipitée. Le résidu, décanté après quelques heures de repos, est dissous dans l'alcool méthylique chlorhydrique à 1 p. 100 et les pigments reprécipités des solutions filtrées. Le résidu, d'un rouge bleuté intense, est séché sur du chlorure de calcium, formant une masse pourpre foncé, insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, l'acétate d'éthyle et l'acide acétique, partiellement soluble dans l'alcool propylique et complètement soluble dans les alcools éthylique et méthylique. Ce résidu n'est pas non plus complètement soluble dans l'eau ou les acides dilués ;

Source : MNHN, Paris

l'addition de sels neutres augmente la quantité insoluble. La solution dans l'eau salée contient un mélange de mono et diglucoside. Le coefficient de partage dans l'alcool isoamylique est négligeable, celui dans l'alcool butylique assez faible. L'extraction peut être faite à l'alcool propylique, mais une petite quantité de pigment, sans doute diglucosidique, n'est pas extraite de cette manière.

La fraction insoluble n'a pas un caractère glucosidique et elle doit être purifiée en l'agitant avec de l'alcool butylique et de l'eau salée, ce qui élimine beaucoup d'impuretés qui y sont insolubles. Le produit brut contient de nombreuses substances à poids moléculaire élevé, tels que protides, polysaccharides, etc...; on ne peut pas le transformer en sels cristallisés tels que picrates, perchlorates, complexes avec le perchlorure de fer. La matière colorante est elle-même, à cet état brut, très instable à la fois en solution acide et en solution alcaline.

Le premier essai de purification fut réalisé avec la cyclohexanone et l'acide picrique ; on put ainsi concentrer la matière colorante, mais la méthode, ne donnant pas un rendement suffisant, fut abandonnée.

On fit alors une adsorption chromatographique sur alumine. On obtient deux zones bien définies, la supérieure rouge foncé, l'inférieure jaune vif. L'anthocyanol ne peut ainsi être séparé de l'anthocyanoside, bien que ce dernier soit plus complètement adsorbé à partir de ses solutions alcooliques que de ses solutions aqueuses. Le pigment jaune est un mélange d'un glucoside avec son aglycone. Les solutions utilisées pour l'adsorption sont neutralisées et on recommence l'adsorption en les agitant successivement avec de petites quantités d'alumine. On lave celle-ci avec de l'alcool méthylique et de l'eau jusqu'à ce qu'on obtienne des eaux de lavage incolores. On peut utiliser aussi l'extraction avec l'alcool propylique qui permet une bonne séparation du mono et du diglucoside.

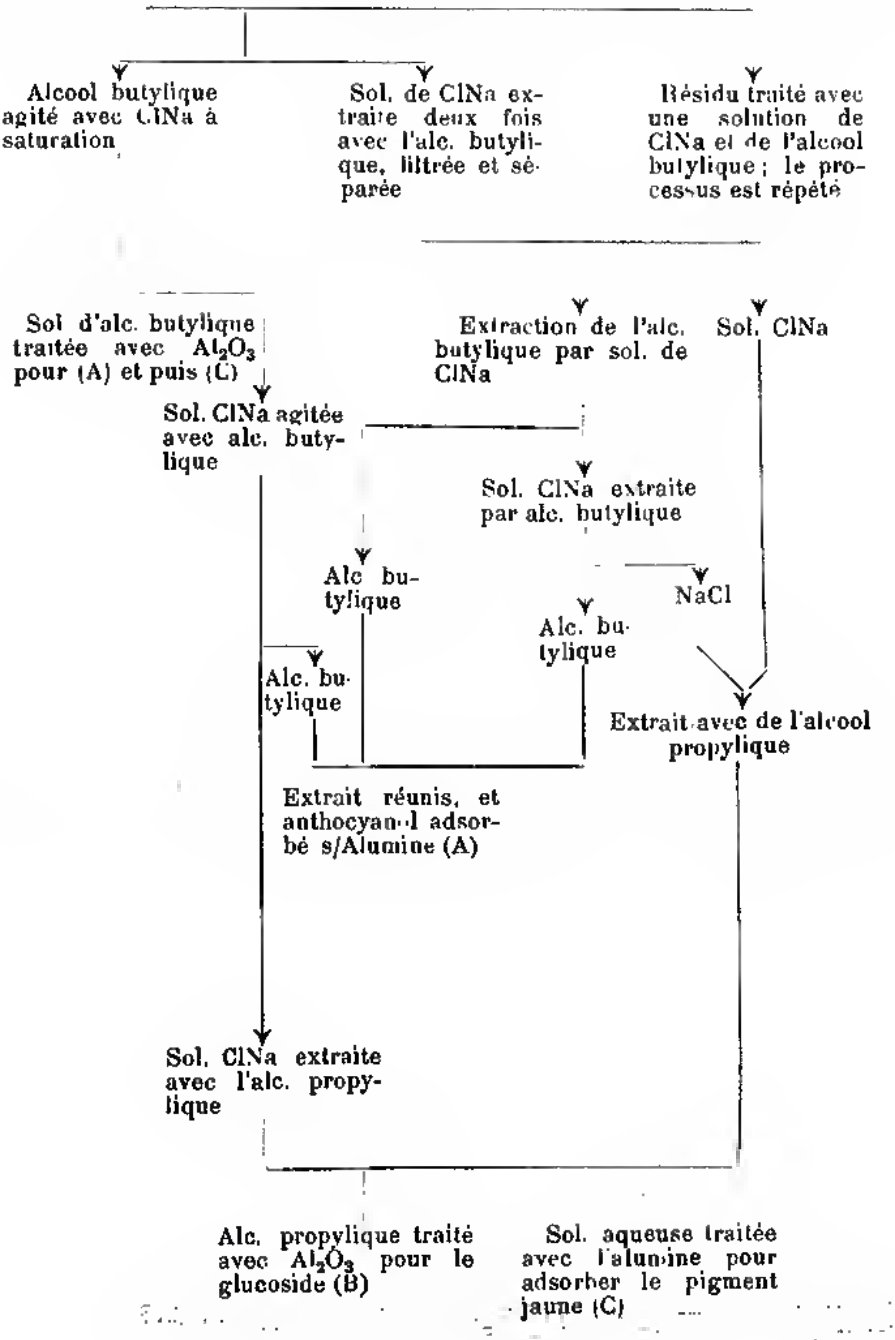
Le schéma ci-contre résume la méthode employée par PRICE et ROBINSON.

On n'a pu isoler de B un produit susceptible d'être analysé. Pour séparer l'anthocyanol dans les fractions A et C, l'élution de l'alumine est faite par l'alcool méthylique ou par l'acide chlorhydrique aqueux. Mais l'emploi d'un solvant acide ne donne pas un produit très pur. ROBINSON, après essai avec des solutions aqueuses de carbonate de sodium et d'ammoniaque, utilisa le phosphate disodique en solution chaude qui enlève toute la matière colorante sans provoquer de décomposition.

L'extrait phosphatique est saturé avec du chlorure de sodium, filtré, acidifié avec de l'acide chlorhydrique et l'extraction est faite à l'alcool butylique. La couche d'alcool butylique est agitée avec un peu d'eau et on y ajoute du carbonate de sodium en quantité juste suffisante pour faire passer la matière colorante dans la solution aqueuse. On répète l'opération et, en acidifiant la solution aqueuse concentrée, on obtient un précipité semi-cristallin en aiguilles noires avec reflet vert que l'on sèche.

Source : MNHN, Paris

Un mélange de substance brute (20 g), d'eau saturée de sel (500 cm³) d'alcool butylique (500 cm³) et de HCl (3 à 5 gouttes), est agité pendant 4 heures et filtré.




Source : MNHN, Paris

On voit que les procédés à appliquer dans le cas des anthocyanosides azotés sont assez délicats, et qu'il a fallu de nombreux essais pour parvenir à réaliser une méthode à peu près satisfaisante.

Nous verrons dans un autre chapitre que l'application toute récente de la méthode de la chromatographie sur papier permettra sans doute d'arriver plus simplement et avec plus de précision à la séparation et à l'identification des mélanges de pigments anthocyaniques sur de petites quantités d'organes végétaux.

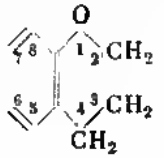
*
**

AINLEY (A. D.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 446-53 (1937).
BEAUQUESNE (L.). — *Ann. Pharm. franç.*, 5, 470-483 (1947).
BOSE (P. K.) et BOSE (J.). — *J. Indian Chem. Soc.*, 16, 183-8 (1939).
CHARAUX (C.) et RABATÉ (J.). — *J. Pharm. Chim.*, 21, 495-546 (1935).
CHMIELEWSKA (I.). — *Roczniki Chem.*, 13, 725-35 (1933) (*Chem. Abstr.*, 28, 6172).
COUCH (J. F.) et KREWSON (C. F.). — *U. S. Dep. Agr. Eastern Reg. Research Lab.*, A.1.C., 52 (1944) (*Chem. Abstr.*, 39, 4325).
COUCH (J. F.), KREWSON (C. F.) et NAGHSKI (J.). — *U. S. Dept. Agr. Bur. Agr. Ind. Chem.*, A.1.C. 160, 5 p. (1947) (*Chem. Abstr.*, 42, 2400).
DUNCAN (I. J.) et DUSTMAN (R.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1511 (1936).
DUSSY (J.) et SANNIÉ (C.). — *C. R. Acad. Sci.*, 225, 693-95 (1947).
ESKEW (R. K.). — *U. S. P.*, 2448 175 (31 août 1948) (*Chem. Abstr.*, 42, 9094).
FILHOL (E.). — *C. R. Acad. Sci.*, 39, 194-8 (1854) et 50, 1182-5 (1860).
GROVE (K. E.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 2726 (1931).
JERZMANOWSKA (Z.). — *Wiadomosci farm.*, 64, 527-32 (1937) (*Chem. Abstr.*, 33, 7299).
KARRER (P.) et STRONG (F. M.). — *Helv. Chim. Acta*, 19, 25-8 (1936).
KARRER (P.) et WEBER (H. M.). — *Helv. Chim. Acta*, 19, 1025-7 (1936).
KHORANA (M. L.) et MOTIWALA (D. K.). — *Indian J. Pharm.*, 10, 98-99 (1948).
KURODA (C.) et WADA (M.). — *Proc. Imp. Acad. Tokio*, 11, 2831 (1935).
LEVY (L. F.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 2716-21 (1931).
MASCRÉ (M.) et PARIS (R.). — *Bull. Sci. Pharmacol.*, 43, 279 (1936).
NOLAN (T. J.) et BRADY (T. G.) — *Proc. Roy. Irish Acad.*, 43 B, 1-12 (1936).
PATANE (G.). — *Ann. Staz. regia sper. frutticott. e agrumicolt. Acireale*, 17, 1-12 (1948) (*Chem. Abstr.*, 42, 8865).
PRICE (J. R.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 449 (1937).
PUCHER (J. R.), CURTIS (L. C.) et VICKERY (H.). — *J. Biol. Chem.*, 123, 61-70 (1938).
RABATÉ (J.) et DUSSY (J.). — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 20, 459-66 (1938).
REYNOLDS (T. M.), ROBINSON (R.) et SCOTT-MONCRIEFF (R.). — *J. Chem. Soc.*, 1235-43 (1934).
RÓBEZNIECKS (I.). — *Zeitsch. Vit. Forsch.*, 8, 27 (1938).
ROBINSON (R.). — *Naturwissenschaften*, 20, 612 (1932). *Nature*, 135, 733 (1935).
SAKUMA (I.) et MOMOSE (I.). — *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 38, supp. 224-5 (1935).
SANNIÉ (C.) et SOSA (A.). — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 36-42 (1949).
SCHUDEL (G.). — *Dissertation*, Zurich (1918).
SZENT-GYORGYI (A.). — *Z. Physiol. Chem.*, 255, 126-31 (1938).
TSENG (K. F.) et YU (R. D.). — *J. Chinese Pharm. Assoc.*, 1, n° 1, 1-23 (1936) (*Chem. Abstr.*, 30, 7783).
WILLSTAEDT (H). — *Biochem. Z.*, 276, 262 (1935).
WILLSTÄTER (R.) et ZOLLINGER (E. H.). — *Ann.*, 412, 195 (1916).
YAMAMOTO (K.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 10, 1046-52 (1934).
ZEMPLEN (G.) et GERECS (A.). — *Ber.*, 71, 2520 (1938).

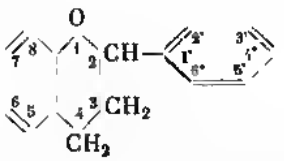
Source : MNHN, Paris

## CONSTITUTION DES PIGMENTS ANTHOCYANIQUES ET FLAVONIQUES.

Malgré la diversité de leur coloration et de leur répartition botanique, tous les pigments anthocyaniques et flavoniques appartiennent à une même famille chimique et sont étroitement apparentés. Tous, en effet, dérivent du chromanne :



dont l'atome d'hydrogène en 2 ou 3 est remplacé par un groupe phényle :



Ce squelette fondamental se retrouve du reste plus ou moins modifié dans toute une série de substances végétales. Nous étudierons plus loin les liens qui unissent ces différents composés et comment l'on peut passer progressivement des uns aux autres (page 108).

### Pigments flavoniques.

Ce sont les plus nombreux et les plus répandus, le plus souvent à l'état de glucosides, parfois sous forme d'aglycones libres.

L'analyse des flavonosides consiste tout d'abord à scinder le glucoside en aglycone et glucides libres, puis à identifier successivement ces deux fractions. Il reste ensuite à préciser leur mode d'union pour connaître entièrement leur constitution.

### Hydrolyse des glucosides.

La coupure entre l'aglycone et les glucides s'effectue le plus souvent par hydrolyse chimique acide, contrairement à ce qui se produit pour beaucoup d'autres glucosides ; la résistance de l'aglycone aux agents chimiques acides évite le recours à l'hydrolyse diastasique.

Voici par exemple comment Charaux (1924) hydrolyse la rutine.

Dans une fiole jaugée de 20 cm³, on chauffe pendant deux heures au bain marie 0,25 g de rutine avec de l'acide chlorhydrique au

Source : MNHN, Paris

dixième. On filtre sur double filtre pour séparer et doser le dépôt de quercétine formé qui doit être de 0,12 g environ ; la solution filtrée, observée au polarimètre, doit donner une déviation $\alpha = +0°437$, correspondant à la somme des déviations du rhamnose et du glucose formés dans l'hydrolyse.

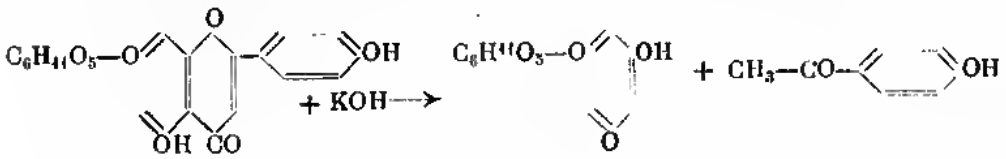
On peut encore effectuer celle-ci en chauffant au bain-marie pendant quatre heures le glucoside avec 100 fois son poids d'acide sulfurique à 4 p. 100. Le dépôt insoluble de quercétine formé (49 à 50 p. 100 environ) est séparé par filtration de la solution acide qui renferme les sucres de dédoublement.

Dans certains cas, lorsque le flavonoside est très peu soluble ou insoluble dans l'eau, même à chaud, il est nécessaire d'employer l'acide acétique plus ou moins concentré comme solvant. Ainsi le budléoflavonoside est hydrolysé totalement en cinq heures par un mélange de 20 cm³ d'acide acétique pur et de 30 cm³ d'acide sulfurique à 6 p. 100, alors que la même hydrolyse exige 10 heures avec l'acide sulfurique seul.

Au cours de l'hydrolyse acide de nombreux flavonosides, il se sépare un aglycone insoluble dans l'eau. CHARAUX (1924) a montré que le temps d'apparition du précipité était différent pour les divers glucosides et que l'on pouvait ainsi, en mesurant ce temps, différencier entre eux un certain nombre de ces glucosides. Il faut naturellement suivre toujours exactement les mêmes conditions opératoires ; dans ces conditions, on constate que le temps d'apparition du précipité d'aglycone varie de 1 minute 45 secondes pour la quercitrine à 10 minutes pour la rutine et à 60 minutes 8 secondes pour la centauréine.

L'hydrolyse alcaline est beaucoup moins favorable, les alcalis pouvant couper la molécule de l'aglycone. Mais, dans certains cas, l'un des produits de dédoublement ainsi obtenu reste lié à une ou plusieurs molécules de glucide, donnant un nouveau glucoside et permettant de fixer la position du reste glucidique.

Ainsi, l'apigénol d-glucoside a été dédoublé par VON GERICHTEN et MULLER (1906) en p.hydroxyacétophénone et phloroglucinol d-glucoside, d'après l'équation :




apigenol-d-glucoside — phloroglucinol-d-glucoside + p.hydroxyacétophénone (phloroside)

De même, la phloridzine est dédoublée par les alcalis en phloroside (CREMER et SEUFFERT, 1912) et la naringine en phloracétophénone-rhamnoglucoside (ASAHINA et INUBUSE, 1929).

L'hydrolyse fermentaire des flavonosides a été plus rarement utilisée ; elle conduit cependant parfois à des résultats intéressants. CHARAUX (1924) hydrolyse la rutine de la manière suivante :

Source : MNHN, Paris

On mélange dans un flacon, en agitant de temps en temps :

10 g de rutine finement pulvérisée,
2 g de ferment des graines de *Rhamnus utilis*,
500 g d'eau distillée saturée d'éther.

Au bout de 24 heures, on peut constater que la coloration jaune clair de la rutine a pris une teinte d'un jaune plus foncé, dûe à la formation de quercétine. On laisse le ferment agir pendant dix jours, en agitant le flacon de temps en temps. Le produit de la réaction est alors chauffé au bain marie pour chasser l'éther et détruire le ferment. Par filtration, on sépare 6,30 g de quercétine impure, la solution renfermant les glucides.

Bien d'autres diastases peuvent être employées, en particulier le suc d'hépatopancréas d'escargot, à cause de son action très générale sur les glucosides.

On a signalé aussi, dans certaines plantes à glucosides flavoniques, des diastases agissant spécifiquement sur les flavonosides de ces plantes. Ainsi T. Miwa (1932) a pu extraire des racines de *Scutellaria baïcalensis*, à l'aide de glycérol, un ferment, la baïcalinase, qui hydrolyse seulement les glycuronides flavoniques, la baïcaline et la scutellarine, donnant les hydroxyflavones correspondantes et de l'acide glycuronique. Il n'agit absolument pas sur les glucosides sur lesquels agit la β-glucosidase de l'émulsine ou la takadiastase, ni sur les flavones-glucosides qui sont dédoublés par la rhamnodiastase. Il faut noter que le mentholglycuronide n'est pas dédoublé par cette diastase, et que la baïcaline n'est pas davantage hydrolysée par les autres β-glucosidases comme l'émulsine, les taka et rhamnodiastases.

Ainsi, l'hydrolyse des flavonosides pose les mêmes problèmes que celle des autres glucosides, mais souvent simplifiés par la stabilité des aglycones flavoniques en milieu acide et leur fréquente insolubilité, qui permet de les isoler et de les purifier facilement.

### Etude de l'Aglycone.

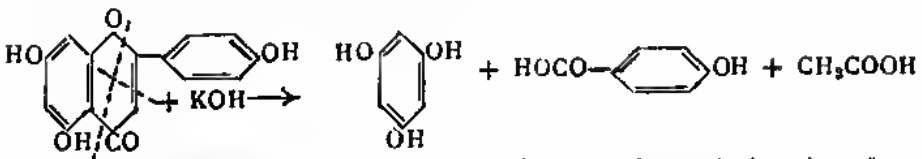
Après avoir séparé l'aglycone, il reste à établir sa constitution. On y parvient par l'action des alcalis à chaud.

La méthode la plus employée est la fusion alcaline. Elle consiste à mélanger 0,50 à 1 g de pigment avec 8 à 10 g de potasse caustique et 2 à 3 $cm^3$ d'eau, puis à élever rapidement la température jusqu'à 200-210°. On peut aussi projeter directement la flavone en poudre dans la potasse chauffée à 200°. On chauffe 2 à 5 minutes, la température montant jusqu'à 250-270°.

Le produit refroidi est dissous dans l'eau, acidifié et extrait à l'éther. La solution éthérée est séparée en deux fractions par agitation avec une solution de bicarbonate de soude. Les phénols restent dans l'éther, tandis que les acides passent en solution dans le bicarbonate.

Source : MNHN, Paris

On obtient ainsi un polyphénol, un acide aromatique et de l'acide acétique d'aprés le schéma suivant :



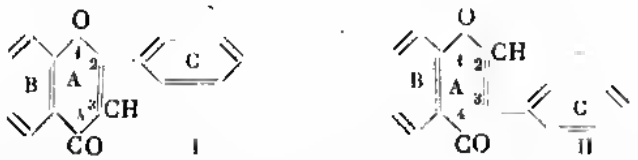

flavone (apigénine) — phloroglucinol + acide p. hydroxybenzoïque + acide acétique

La liste des principaux phénols et acides qui ont été retrouvés dans l'hydrolyse alcaline des flavonosides est donnée dans l'étude systématique de ces derniers.

L'inconvénient de la fusion alcaline est de faire disparaître parfois les groupes méthoxyles fixés sur certains OH phénoliques ; on a alors intérêt à employer des lessives alcalines ou l'eau de baryte à action moins brutale et à bloquer les groupes hydyroxyles par une méthylation totale. Nous verrons plus loin (p. 39) comment on opère dans ces cas.

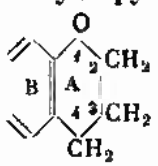
### Constitution des aglycones flavoniques.

Ils sont constitués par un noyau γ-pyrone, substitué en 2 ou 3 par un groupement phénylique :




La substitution en 2 donne les dérivés *flavoniques* (I) proprement dits, la substitution en 3 les dérivés *isoflavoniques* (II).

L'hydrogénation totale du noyau pyronique aboutit au chromanne



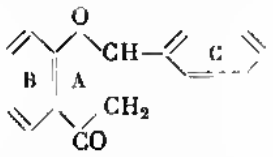

que l'on peut considérer, ainsi que nous l'avons dit, comme la substance-mère de tous les pigments flavoniques et anthocyaniques. Du chromanne, par oxydation du $CH_2$ en 4, on passe à la chromanone (III), puis par déshydrogénation, à la chromone (IV) :

Source : MNHN, Paris

Les pigments flavoniques dérivent de ces deux noyaux par substitution en 2 ou 3 d'un radical phényle.

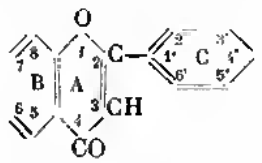
La déshydrogénation totale du noyau pyronique A aboutit au noyau du benzopyrilium, d'où dérivent les colorants anthocyaniques.

L'addition d'un groupe phényl en 2 sur la chromanone aboutit aux *flavanones :*



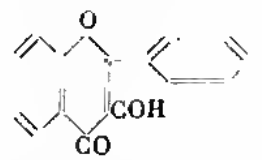

On connaît de nombreuses flavanones, naturelles ou de synthèse, hydroxylées ou méthoxylées sur les noyaux A, B et C. La plupart ont un OH ou un $OCH_3$ en 4' et certaines, comme la strobopinine et le matteucinol, possèdent un ou deux groupes méthyle $CH_3$ sur le noyau A en 2 ou sur le noyau B en 6 et 8.

La perte de deux atomes d'H par les carbones 2 et 3 du noyau pyronique A aboutit aux *flavones :*




Les dérivés flavoniques naturels ont toujours un ou plusieurs oxhydriles, soit sur le noyau B, soit sur le noyau C ; ce sont des hydroxyflavones. Ces oxhydriles peuvent être libres ou sous forme d'éthers (le plus souvent éthers méthyliques) ou de glucosides.

La présence d'un oxhydryle en 3 dans le noyau pyronique A imprime à la molécule des propriétés particulières ; on obtient ainsi les *flavonols :*

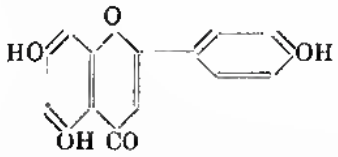



dont nous verrons plus loin les réactions caractéristiques (p. 71 et suivantes).

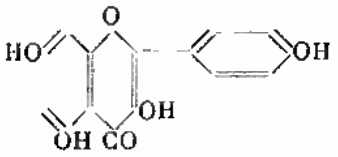
Comme les flavones, les flavonols possèdent un ou plusieurs hydroxyles phénoliques aussi bien sur le noyau B que sur le noyau C. La numérotation est la même que pour les flavones. Ainsi, à la 5-7-4' trihydroxyflavone (apigénine) correspond le 5-7-4' trihydroxyflavonol,

Source : MNHN, Paris

que l'on peut encore désigner comme 3-5-7-4' tétrahydroxyflavone (kaempférol).

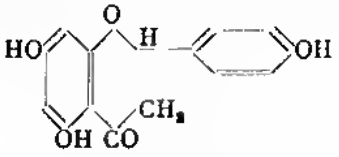


5-7-4' trihydroxyflavone (apigénine)

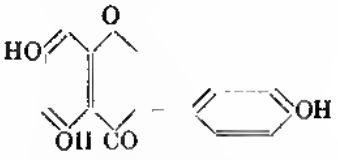


5-7-4' trihydroxyflavonol (Kaempférol)

Des substitutions semblables se retrouvent chez les *flavanones* et les *isoflavones*. La naringénine est la 5-7-4' trihydroxyflavanone et la génistéine la 5-7-4' trihydroxyisoflavone.



Naringénine



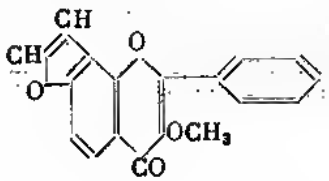
Génistéine

Un ou plusieurs des oxhydryles phénoliques peuvent être méthoxylés, aussi bien dans les noyaux B ou C que sur l'oxhydryle en 3 du noyau A. A l'apigénine corespond l'acacétine qui est la 5-7-dihydroxy 4'-méthoxyflavone, au kaempférol le kaemféride (5-7-dihydroxy 4'méthoxyflavonol), à la génistéine la prunétine (4'-méthoxygénistéine), enfin à la naringénine la 5-7 dihydroxy-4'-méthoxyflavanone ou isosakuranétine.

Le passage des flavanones aux flavones et aux flavonols se fait assez facilement, soit en bromurant le groupe $CH_2$ en 3 de la flavanone, puis en enlevant HBr par la potasse, soit directement par déshydrogénation à l'aide de $PCl_5$. Dans certains cas, le brome se fixe sur le noyau benzénique ; on peut utiliser la bromuration des acétates des hydroxyflavanones ou de leurs glucosides sous l'action des rayons ultra-violets (Zemplen et Bognar, 1943).

Pour passer des flavanones aux flavonols, on peut nitroser la flavanone sur le $CH_2$ en 3, puis hydrolyser le dérivé isonitrosé ainsi formé par un acide minéral, ou bien oxyder directement la flavanone par un oxydant tel que l'eau oxygénée, etc... (voir p. 91).

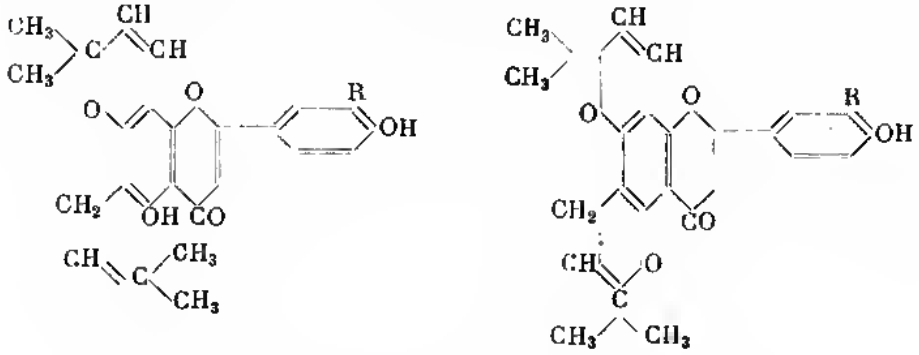
Par les méthodes synthétiques qui seront décrites plus loin, on est parvenu à préparer de nombreuses flavones ou isoflavones avec des substitutions diverses sur les noyaux B et C : furanoflavones, dioxyméthylèneflavones, etc... Ainsi, la karangine est un furanoflavonol portant un noyau furane accolé en 7-8 au noyau B :



Source : MNHN, Paris

La ginkgétine est une 5-8 dihydroxy-4'-méthoxyflavone portant en 6 ou 7 sur le noyau B un groupe $C_3H_4O$ ou $C_3H_6O$, peut être méthylfuranique (Baker et Simmonds, 1940). L'osagine et la pomiférine sont des dérivés complexes des 5-4' dihydroxy et 5-3'4' trihydroxyisoflavones, pour lesquelles les formules suivantes ont été proposées (Wolfrom, Johnson, Harris et Wildi, 1943) :

(R = H pour l'osagine, OH pour la pomiférine).



isoosajine et isopomiférine

**Constitution des glucosides flavoniques.**

Suivant la nature de l'aglycone, on pourra se trouver en présence de *flavonosides* dans lesquels l'aglycone est une flavone, de *flavonolosides* dans lesquels c'est un flavonol, de *flavanonosides* renfermant une flavanone, ou d'*isoflavonosides* à base d'isoflavones.

Dans chacune de ces catégories, les hétérosides diffèrent les uns des autres, soit par la nature, soit par le nombre, soit enfin par la position des molécules de glucides.

Le glucide le plus souvent retrouvé est le glucose, et l'on rencontre de nombreux monoglucosides. Dans certains cas, le glucose est uni à un autre ose pour former des diholosides tels que le rutinose qui est un rhamnoglucoside (rutine, multiflorine, naringine, hespéridine, etc...) ou l'apiol (apiine, diosmine).

Le rhamnose peut exister seul, comme dans l'acaciine qui en renferme deux molécules, ou uni à une ou plusieurs molécules de glucose (rutinose) ou de galactose (rhamnogalactose de la robinine).

Le maltose est moins fréquent ; on le trouve par exemple dans la lutéine formée de lotoflavonol, d'une molécule de maltose et d'acide cyanhydrique.

Alors que l'on trouve très fréquemment dans les anthocyanosides deux molécules de glucide fixées en des points différents de la molécule (dimonosides), cela est rare chez les glucosides flavoniques. On a signalé dans le *Forsythia* un diglucoside du quercétol ; la butrine est aussi un diglucoside.

Le plus souvent, il existe deux molécules de glucides liées ensemble, formant un biose ; on en trouve rarement trois. Cependant



Source : MNHN, Paris

la robinine possède une molécule glucidique faite de deux molécules de rhamnose et d'une molécule de galactose ; celle de xanthorhamnine comprend trois molécules de rhamnose.

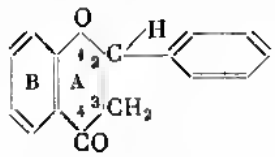
Dans les glucosides flavoniques, le glucide occupe en général la position 7 (apiine, acaciine, diosmine, lotusine, baïcaline, etc...), cependant dans le glucoside de la chrysine, le glucose se place en 5.

Dans les glucosides à flavonols, c'est le plus souvent en 3 qu'est fixé le glucide ; ainsi la robinine est un 3-rhamnogalactoside, la multiflorine un 3-rhamnoglucoside, la kaempféritrine un 3-dirhamnoside, la xanthorhamnine un 3-trirhamnoside, etc... Dans la quercimériträne, le glucose est en 7 ainsi que dans la gossypitrine, la quercétagitrine et l'herbacitrine. Signalons aussi que, dans le glucoside du *Crocus* St John Bright, l'un des glucoses se trouve en 3, l'autre en 4', donc sur le noyau C ; il en est de même dans un flavanonoside.

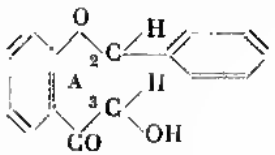
Dans les flavanonosides, il semble que la position 7 soit le plus souvent occupée par le glucide (naringine, hespéridine). Cependant le glucose de la sakuranine est en 5, celui de la liquiritine en 4' et la butrine a deux groupes glucidiques en 3' et 7, donc dans deux noyaux différents comme pour le glucoside du *Crocus*.

Dans le groupe des isoflavones, seule la position 7 est occupée par le glucide (daidzine, génistine, prunitrine, iridine, etc...). Signalons en passant qu'il n'existe qu'une seule isoflavone non glucosidifiée : la biochanine A de la graine de *Chana*.

La formule de constitution des flavanones (formule I) montre que ces composés renferment en 2 un atome de carbone assymétrique dans le noyau A ; les flavanonols (formule II) en ont deux, en 2 et 3.




I




II

On connaît en effet certaines flavanones qui sont actives sur la lumière polarisée ; ainsi le citrifoliol (Sannié et Sosa, 1949) correspond à l'isosakuranétine gauche (voir page 51).

### Les pigments anthocyaniques.

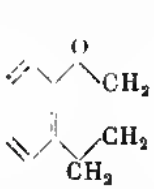
Comme nous l'avons dit, ce sont eux qui colorent beaucoup d'organes végétaux en bleu, violet, rouge ou brun. Mais, à l'encontre des pigments flavoniques, ils existent généralement à l'état naturel sous forme de glucosides, hydrolysables en glucides et un aglycone appelé anthocyanol (ou anthocyanidine). Ils peuvent aussi exister dans les plantes à l'état de composés incolores, les leucoanthocyanosides, que l'action des acides transforme en anthocyanosides colorés. Enfin parfois, mais assez rarement, on les a signalés à l'état libre (Shriner et Anderson, 1928, dans certains raisins).

Ce sont les travaux de Willstäter et de ses élèves, de 1913 à

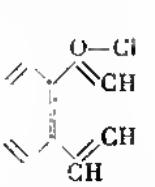
Source : MNHN, Paris

1917, qui établirent la constitution de ces substances et permirent ainsi d'en faire ensuite la synthèse.

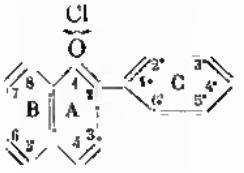
Les anthocyanols, comme les flavones, dérivent du chromanne, mais dans lequel le cycle pyranique est entièrement désaturé, formant un noyau benzopyrylium :



chromanne



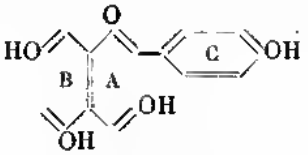
benzopyrylium



2-phényl-benzopyrylium

dans lequel, comme chez les flavones, le carbone en 2 est substitué par un radical phényle. Les anthocyanols sont donc des dérivés du 2-phényl-benzopyrylium. Nous verrons plus loin comment on peut interpréter cette formule.

Dans les anthocyanols, comme dans les flavones, un certain nombre d'atomes d'hydrogène des noyaux A, B et C peuvent être remplacés par des oxhydryles. Mais il faut noter que, contrairement à ce que l'on observe dans les flavones, les atomes de carbone : 3 du noyau A, 5 et 7 du noyau B et 4' du noyau C sont toujours, sauf dans l'apigénidine, substitués par un OH ; et que les OH en 3,5 et 4' ne sont jamais sous forme de méthoxyles ; les anthocyanols seront donc des dérivés du 3-5-7-4' tétrahydroxy-2-phénylbenzopyrylium :



Il peut exister en outre, comme on le verra plus loin, soit sur B, soit sur C, d'autres oxhydryles phénoliques, soit libres, soit méthoxylés.

Les anthocyanols se combinent avec des glucides, glucose, galactose, rhamnose, gentiobiose, pour former des mono ou des dihétérosides. Les radicaux glucidiques se fixent le plus souvent en 3 dans les monohétérosides, qu'il s'agisse d'un monose ou d'un biose, et en 3 et 5 dans les dihétérosides.

Certains anthocyanosides renferment aussi, en plus des glucides et des anthocyanols, des acides organiques combinés à la molécule. On peut les séparer par hydrolyse alcaline à la température ordinaire ; ce sont l'acide p.hydroxycinnamique, l'acide p.oxybenzoïque, l'acide malonique, etc...

Avant de procéder à l'analyse d'un anthocyanoside, il faut s'assurer qu'il est pur et n'est pas constitué par un mélange. C'est là, comme nous l'avons dit, un problème très difficile et qu'il n'est pas toujours possible de résoudre ; il est cependant essentiel.

La première étape pour déterminer la constitution de ces pig-

Source : MNHN, Paris

ments est leur hydrolyse. Celle-ci se fait en milieu acide et doit être assez brutale, car il est nécessaire de laisser l'anthocyanol le moins longtemps possible au contact de l'air dans le milieu aqueux bouillant. Cette hydrolyse s'effectue en faisant bouillir le pigment pendant 2 ou 3 minutes environ ou même seulement 30 secondes, avec de l'acide chlorhydrique à 10 ou 20 p. 100.

Voici comment REYNOLDS, ROBINSON et SCOTT-MONCRIEFF (1934) hydrolysent le chlorure de delphinine.

Le pigment glucosidique cristallin est traité par un excès d'acide chlorhydrique bouillant pendant deux minutes. L'anthocyanol se sépare d'un précipité apparemment amorphe, à peu près noir, et montre toutes les réactions qualitatives du chlorure de delphinidine. Il est à peu près complètement extrait des solutions aqueuses acides au moyen de l'alcool amylique, et la couche de solvant organique agitée avec de l'acétate de soude devient bleu-violette. Le lavage avec l'acide chlorhydrique à 1 p. 100 extrait peu de pigment de la solution dans l'alcool amylique.

KARRER hydrolyse la vicinine en dissolvant 0,994 g de glucoside dans l'eau, ajoutant 15 $cm^3$ d'acide chlorhydrique concentré et chauffant deux minutes et demi. Par refroidissement, 0,371 g de chlorure de delphinidine cristallise. Dans la solution épuisée à l'alcool amylique, puis à l'éther, on peut caractériser le glucose et le rhamnose.

C'est à l'hydrolyse alcaline à la température ordinaire au contraire que l'on s'adressera pour obtenir les acides organiques parfois combinés dans la molécule, tels que l'acide p-hydroxycinnamique, l'acide p.hydroxybenzoïque ou l'acide malonique que l'on obtient ainsi sous forme de sels de Na.

### Les anthocyanols.

La structure fondamentale de ces aglycones est relativement plus simple que celle des flavones ; on y retrouve toujours en effet le squelette du trihydroxy 5-7-4'-phényl-2-benzopyrylium, ce qui fixe en particulier la position des groupes OH du noyau benzopyranique. Ainsi tous les anthocyanols naturels peuvent-ils être rattachés à quatre types fondamentaux, différant entre eux par le nombre d'oxhydriles des noyaux A et C.

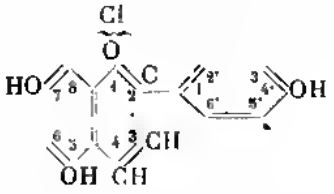
De ces groupes fondamentaux dérivent, par méthylation de certains de ces oxhydryles, quatre autres types mono, di ou triméthylés. C'est de ces huit modèles que dérivent tous les anthocyanosides trouvés dans la nature jusqu'à maintenant.

Le type le plus simple est celui de l'apigénidine (I), le seul qui ne possède pas d'OH en position 3 sur le noyau A. L'apparition d'un OH en 3 dans la molécule de l'apigénidine donne la pélargonidine (II) qui possède un seul OH en 4' sur le noyau C. S'il y a deux OH sur ce même noyau, en positions 3' et 4', on a la cyanidine (III) ; s'il y en a 3, en 3', 4' et 5', on obtient la delphinidine (IV).

L'éther méthylique en 3' de la cyanidine est la pæonidine (V). A la delphinidine correspondent trois éthers méthyliques : un monoéther

Source : MNHN, Paris

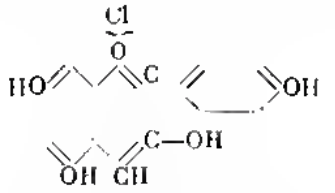
en 3', la pétunidine (VI), un diéther, la syringidine (VII) en 3'-5' et un triéther en 3'-5'- et 7, l'hirsutidine (VIII). Voici les formules de ces anthocyanols :



I

*Apigénidine*

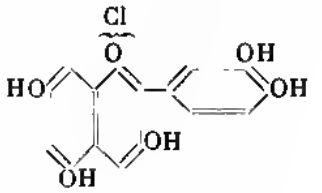
(chlorure de trihydroxy 5-7-4'-phényl-2 benzopyrylium)



II

*Pélargonidine*

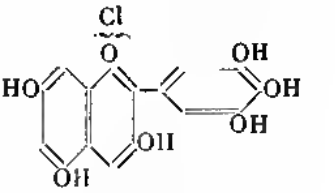
(chlorure de tétrahydroxy 3-5-7-4'-phényl-2 benzopyrylium)



III

*Cyanidine*

(chlorure de pentahydroxy 3-5-7-3'-4'-phéuyl-2 benzopyrylium)



IV

*Delphinidine*

(chlorure de hexahydroxy 3-5-7-3'-4'-5'-phényl-2 benzopyrylium)

III

↓

Ether monométhylique eu 3' de la cyanidine

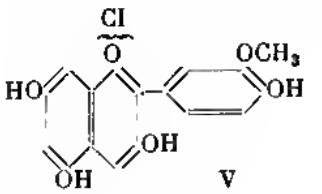
*Pæonidine*

IV

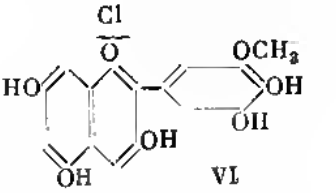
↓

Ether monométhylique en 3' de la delphinidine

*Pétunidine*



V



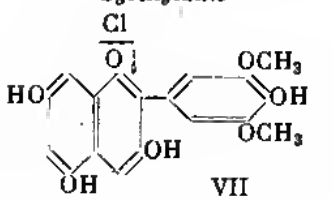
VI

Ether diméthylique en 3'-5' de la delphinidine

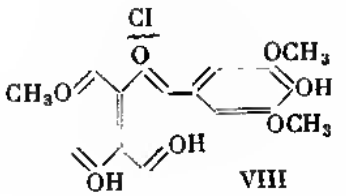
*Syringidine*

Ether triméthylique en 7-3'-5' de la delphinidine

*Hirsutidine*



VII



VIII

Source : MNHN, Paris

On peut encore citer l'éther méthylique en 7 de la cyanidine, moins important, car il n'a été trouvé jusqu'ici que dans le glucoside extrait du chou rouge.

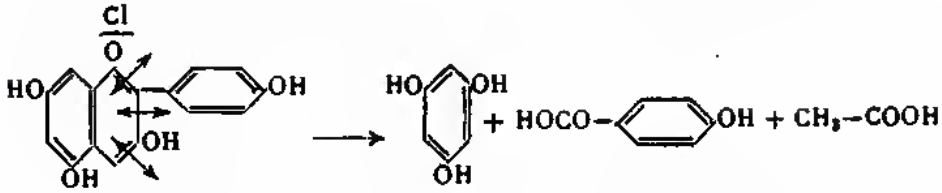
Il est possible que certains pigments anthocyaniques, dont la constitution est encore mal connue, diffèrent des types indiqués ci-dessus. Ce serait le cas, en particulier, pour certains éthers monométhyliques de la delphinidine, pour le pigment de la pomme de terre violette qui aurait trois groupes OH et un groupe O $CH_3$ fixé sur le noyau A, etc... Jusqu'à maintenant, cependant, on peut admettre que la très grande majorité des anthocyanols naturels correspond aux types ci-dessus.

Nous indiquerons, dans la partie systématique de cet exposé, les anthocyanosides qui se rattachent à chacun de ces types.

La présence de plusieurs oxhydryles phénoliques chez certains anthocyanols leur imprime des caractéristiques spéciales. Ainsi tous les anthocyanols ayant au moins deux OH libres en ortho dans leur noyau C (cyanidine, delphinidine, pétunidine) ou les glucosides qui les contiennent, rouges en solution aqueuse ou alcoolique, virent au violet ou au violet bleu si on ajoute à leur solution une petite quantité de perchlorure de fer. Cette réaction, qui n'est donnée par aucun des anthocyanols n'ayant pas deux oxhydryles en ortho, est très sensible et très précieuse pour l'identification de ces substances.

Il faut tout d'abord insister sur le fait que l'on ne peut élucider la structure d'un anthocyanol que si celui-ci est tout à fait pur. La première étape sera donc une purification soigneuse que permet, le plus souvent, seule l'analyse chromatographique.

La constitution des anthocyanols a pu être établie tout d'abord par la *fusion alcaline*. Celle-ci s'applique de préférence à la détermination du résidu phloroglucique ; tous en effet donnent par fusion alcaline du phloroglucinol, un acide phénol variable et de l'acide acétique.




Pélargonidine — Phloroglucinol + acide p.hydroxybenzoïque + acide acétique

Cette méthode présente cependant l'inconvénient de ne pouvoir être appliquée à déterminer la structure des dérivés méthoxylés, les groupes méthoxyles pouvant être saponifiés dans ces conditions. On opère de la façon suivante :

0,50 g d'anthocyanol (par exemple chlorure de pélargonidine) sont projetés dans un creuset d'argent ou de nickel contenant 10 g de potasse caustique et 3 $cm^3$ d'eau et chauffé à 220° ; puis on élève rapidement la température jusqu'à 250° environ et on la maintient ainsi deux ou trois minutes. Le résidu refroidi est repris par l'eau où il se dissout, acidifié, et la solution aqueuse acide extraite à plusieurs repri-

Source : MNHN, Paris

ses à l'éther dans lequel passent les produits de la destruction alcaline. L'extrait éthéré est agité avec une solution de bicarbonate alcalin qui dissout l'acide p.hydroxybenzoïque, tandis que le phloroglucinol reste dans l'éther.

On peut, dans certains cas, remplacer la potasse caustique par la même quantité de carbonate de potassium, on ajoute l'anthocyanol (cyanidine) à 100°, puis on élève rapidement la température jusqu'à 250° pendant deux à trois minutes. La décoloration est complète vers 210-220°.

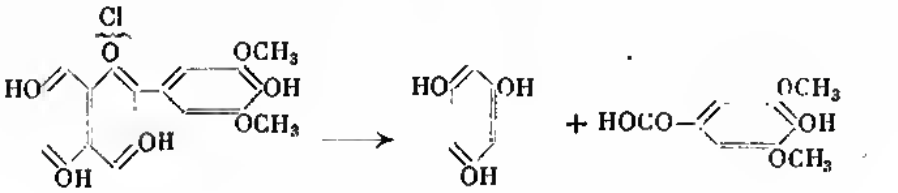
De la solution éthérée, séchée et évaporée, on obtient le phloroglucinol cristallisé.

Pour éviter l'hydrolyse des méthoxyles, KARRER a proposé deux méthodes d'un emploi plus général : *la décomposition par l'eau de baryte ou les alcalis dilués*, et la coupure oxydative par *l'eau oxygénée*.

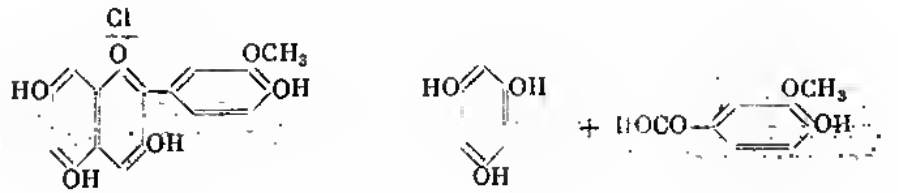
### DÉCOMPOSITION PAR LE BARYTE OU LES ALCALIS DILUÉS.

On chauffe l'anthocyanol pendant une ou deux heures, ou plus longuement si cela est nécessaire, avec une lessive de soude diluée à 10-15 p. 100 ou avec une solution de baryte à 10 p. 100, puis on opère la séparation du phloroglucinol et de l'hydroxyacide comme dans le cas de la fusion alcaline.

1 g de chlorure d'œnine ou de chlorure de syringidine est dissous dans 15 cm³ de lessive de soude à 12 p. 100 et chauffé deux heures à l'ébullition dans un courant d'hydrogène. La liqueur refroidie est acidifiée par de l'acide sulfurique dilué, filtrée, puis extraite à plusieurs reprises à l'éther. L'extrait éthéré est lui-même repris deux ou trois fois par une solution de bicarbonate de sodium, qui dissout les hydroxyacides ; après acidification de cette dernière, on l'extrait à l'éther qui est évaporé. L'huile obtenue, malaxée avec un peu d'eau, se prend en masse ; l'acide est redissous dans l'eau, décoloré au noir et recristallisé. On obtient ainsi l'acide syringique à partir de l'oenine, de la malvine ou de la syringidine, et de l'acide vanillique à partir de la pæonidine.




Syringidine — Phloroglucinol + acide syringique




pæonidine — Phloroglucinol + acide vanillique

Source : MNHN, Paris

La décomposition par les alcalis dilués ou la baryte est particulièrement indiquée lorsque des oxhydryles phénoliques sont bloqués sous forme de méthoxyles.

### Oxydation par l'eau oxygénée.

Karrer a montré que l'eau oxygénée, même très diluée, oxydait *les anthocyanols* rapidement et à la température ordinaire en donnant des hydroxyacides aromatiques aux dépens de leur noyau C. Le rendement est si bon que ce procédé est souvent préférable à l'hydrolyse barytique. Par contre, il ne permet pas d'isoler la partie phlorogluci-que, et il ne s'applique pas aux anthocyanols contenant deux oxhydryles voisins dans le noyau C, comme la cyanidine ou la delphinidine ; dans ce cas, en effet, les dérivés pyrocatéchiques ou pyrogalliques qui se forment sont oxydés à leur tour en résines noires insolubles.

L'oxydation a lieu aux mêmes points qu'avec les hydrolyses barytique ou potassique, et les groupes méthoxy sont entièrement respectés.

On peut, par exemple, ajouter à une solution de chlorure de syringidine dans 60 cm³ d'eau chaude, 40 cm³ d'eau oxygénée à 30 p. 100. On laisse reposer 5 heures et il se sépare une petite quantité de produit insoluble dans la solution décolorée. Après une nuit, on élimine le précipité formé et l'on extrait la solution à l'éther. L'extrait éthéré, lavé à l'eau pour enlever l'excès d'eau oxygénée, est évaporé ; le résidu d'acide syringique cristallisé est purifié par recristallisation de l'eau.

Cette oxydation par l'eau oxygénée présente un grand intérêt du point de vue biologique, car elle s'effectue si facilement que les quantités pourtant minimes d'eau oxygénée formées par l'action des radiations ultra-violettes sur l'eau sont suffisantes pour décolorer les solutions aqueuses d'anthocyanols. Sous l'action d'une lampe en quartz à vapeurs de mercure, une solution aqueuse de chlorure de malvine est rapidement décolorée, et l'on peut en isoler l'acide syringique formé. On peut donc penser qu'un tel processus joue un rôle dans les fleurs, tout au moins quand elles se fanent.

L'oxydation des anthocyanosides par l'eau oxygénée ne permet pas, le plus souvent, de déterminer la structure de l'anthocyanol constituant l'aglycone. Ceci tient à ce que la plupart des anthocyanosides ont un résidu glucidique en 3 qui stabilise le noyau pyranique et empêche sa destruction. Au contraire, comme nous allons le voir, ce fait permet souvent d'obtenir des renseignements intéressants sur la position des groupes glucidiques dans les anthocyanosides.

## Constitution des anthocyanosides.

La structure des anthocyanols étant connue, il reste à établir la nature des glucides et leur mode de liaison avec l'aglycone. Il faut ensuite, s'il en existe, identifier les acides combinés à la molécule d'anthocyanoside et préciser leur mode de liaison.

Source : MNHN, Paris

La nature des glucides liés aux anthocyanols est déterminée, dans le liquide d'hydrolyse acide ou fermentaire, par les méthodes habituelles d'identification des glucides. Ceux que l'on trouve le plus souvent sont le glucose, le galactose, le rhamnose ; on a signalé exceptionnellement l'isorhodéose, sous forme d'un isorhodéoglucose dans la négrétine des pommes de terre violettes. Les hexoses et les pentoses sont, soit seuls, soit combinés entre eux pour donner des diholosides.

Cette analyse est rendue difficile par le fait que, dans la plupart des organes végétaux, on se trouve en présence d'un mélange d'anthocyanosides, et ce n'est que très rarement qu'il y en a un seul. Le plus souvent, le mélange est constitué par des glucosides d'un anthocyanol appartenant à l'un des types fondamentaux et par ses dérivés mono ou polyméthoxylés ; un tel mélange est extrêmement difficile à séparer, et celà est parfois impossible malgré de très nombreuses cristallisations. Il faut donc s'adresser à l'analyse chromatographique qui donne presque toujours d'excellents résultats (voir p. 21).

Pour préciser les emplacements des glucides dans la molécule, KARRER a tout d'abord utilisé une méthode indirecte. Les anthocyanols ont tous des oxhydryles phénoliques libres dans leur molécule. Si on bloque tous ces oxhydryles par un radical méthoxy $OCH_3$, on constate que les alcalis précipitent l'anthocyanol ; si au contraire un ou plusieurs oxhydryles sont libres, la soude en excès dissout aisément le colorant en une solution. Cependant l'oxhydryle en position 3 n'est pas assez acide pour former un sel soluble et fait exception à cette règle ; les anthocyanols complètement méthoxylés, sauf sur l'oxhydryle en 3, sont précipités de leurs solutions acides par les alcalis.

KARRER a donc méthylé complètement par le sulfate de méthyle en présence d'alcali les anthocyanosides qu'il étudiait, puis a saponifié les liaisons glucosidiques par hydrolyse acide. Si les colorants ainsi formés sont précipités par alcalinisation de leur solution, c'est que le glucide était fixé en position 3 ; si au contraire ils sont dissous, c'est qu'au moins un des groupes OH des noyaux A et C était bloqué par un glucide. Ainsi, la monardine, la pæonine, la cyanine et la malvine, après ce traitement, donnent un colorant précipité par les alcalis ; tous ces anthocyanosides sont donc des 3-glucosides.

Comme le fait observer KARRER, il est probable que cette glucosidification de l'oxhydryle en 3 présente un intérêt biochimique. Les 3-glucosides des anthocyanols conservent en effet leur couleur bleue en milieu alcalin bien plus longtemps que les anthocyanols correspondants. La formation d'un 3-glucoside représente donc pour la plante un moyen de protection contre l'altération rapide de la couleur par le suc cellulaire alcalin.

Mais la méthode de méthylation complète ne renseigne qu'imparfaitement sur la position des groupes glucidiques lorsqu'ils sont ailleurs qu'en 3, et souvent ses résultats prêtent à des interprétations différentes.

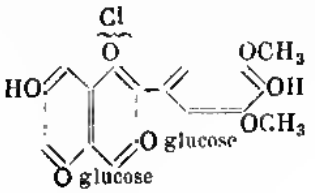
Ainsi KARRER a-t-il proposé d'utiliser l'action de l'eau oxygénée sur les anthocyanosides. L'oxydation par ce réactif des composés sim-

Source : MNHN, Paris

ples du pyrylium aboutit d'abord à une coupure du noyau pyronique entre les carbones 2 et 3 ; il en est de même avec les anthocyanosides, mais ceux dont l'oxhydryle en 3 est bloqué par glucosidification sont moins complètement et moins vite attaqués que ceux dans lequel cet oxhydryle en 3 est libre. Ainsi la vitesse de l'oxydation fournit déjà des renseignements sur la nature de l'oxhydryle en 3.

Mais c'est surtout la détermination des produits d'oxydation et de leurs dérivés qui permet, dans certains cas tout au moins, de déterminer avec plus de précision la position des groupements sucrés. Le processus de décomposition et le rendement des fractions diffèrent selon le colorant envisagé.

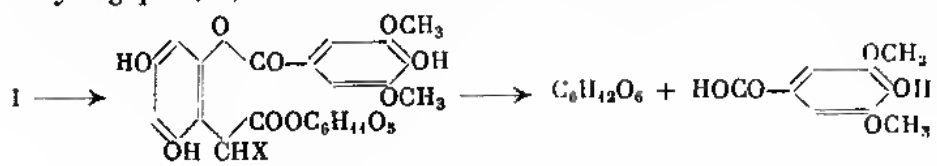
Une étude complète de ces produits de dégradation a été faite par KARRER dans le cas de la malvine et de son dérivé méthoxylé en 7, l'birsutine. La malvine (1) est un diglucoside de la syringidine :




I

Si on traite le chlorure de malvine par l'eau oxygénée à 30 p. 100 la coloration rouge disparaît en dix à vingt minutes et, quelques heures après, cristallise en masse le produit d'oxydation incolore, la malvone, de formule $C_{29}\ H_{36}\ O_{20}$. L'oxydation a non seulement coupé le noyau pyronique B entre les carbones 2 et 3, mais aussi oxydé la fonction alcoolique en 3 en donnant un COOH ; de même, le carbone 2 est oxydé en un groupe CO, formant un ester avec l'oxygène pyronique en I.

Si l'oxhydryle en 3 est glucosidifié, la liaison glucosidique est transformée par oxydation en fonction ester. Effectivement, la saponification *alcaline* (qui ne touche pas les liaisons glucosidiques) coupe la malvone (II) en une molécule de glucose (III) et une molécule d'acide syringique (IV) :




II (X = H ou OH) III IV

Une des molécules de glucose est donc certainement fixée en 3.

La deuxième molécule n'est pas fixée sur le noyau C, puisque celui-ci donne l'acide syringique et non son glucoside ; il est donc sur le noyau A, en 5 ou 7. Effectivement, si on hydrolyse l'acide-phénol restant par les acides, on libère une molécule de glucose. C'est la com-

Source : MNHN, Paris

paraison avec des produits synthétiques qui permet de savoir que le glucose est, dans ce cas, fixé en 5.

Il n'est pas toujours possible d'isoler, après l'oxydation par l'eau oxygénée, des produits intermédiaires analogues à la malvone, mais la méthode de KARREN permet, sans ambiguité, de préciser si le carbone 3 est ou non glucosidifié. Il suffit, après l'action de l'eau oxygénée, de détruire l'excès de ce réactif par le noir de Pt, puis de séparer dans la solution, par action de la phénylhydrazine, le sucre lié sous forme d'ester. Après séparation de la phénylosazone, on hydrolyse la solution par l'acide chlorhydrique dilué bouillant et on traite de nouveau par la phénylhydrazine ; le sucre libéré se sépare sous forme d'osazone et peut être identifié.

Les résultats de ces études chimiques ont permis à G. et R. ROBINSON (1933) de classer les anthocyanosides naturels en cinq groupes principaux :

Le premier comprend les *3-monoglucosides* et les *3-monogalactosides*. On y trouve la callistéphine, 3-monoglucoside de la pélargonidine, qui est le pigment écarlate de l'Aster, la fragarine, 3-galactoside de la pélargonidine dans la fraise, l'oenine, qui est un 3 monoglucoside de la malvidine (peau des raisins noirs, cyclamen, primevère, etc...), l'oxycoccicyanine ou 3 monoglucoside de la pæonidine (peau de l'airelle), la chrysanthémine, l'idœine, le cyclamine, l'ampelopsine, etc...

Dans le second groupe sont classés les *3-rhamnoglucosides* et les autres *pentoses-glucosides*. Il comprend, en particulier, la kéracyanine, 3-rhamnoglucoside de la cyanidine, dans les cerises noires.

Le troisième groupe correspond aux *3-biosides*, comme la mécocyanine du coquelicot, qui est un 3-gentiobioside de la cyanidine.

Le quatrième groupe comprend les *3-5 diglucosides*. Ce sont les plus répandus et les mieux connus. Citons parmi eux la pélargonine de Pélargonium écarlate, la cyanine du bleuet, la pæonine de la pivoine rouge, etc...

Enfin le dernier groupe est constitué par ces *anthocyanosides* dont nous avons déjà parlé, et qui libèrent par hydrolyse des *acides organiques :* acides maloniques, p.hydroxybenzoïque, p.hydroxycinnamique, 4-hydroxy et 3-5-diméthoxycinnannique, coumarique, sinapique.

Il existe de très nombreux types de ces anthocyanosides acylés. Du sbiso, on a extrait un dérivé de la cyanidine combiné à l'acide p. coumarique ; la rubrobrassine du Chou rouge contient un glucide combiné à l'acide sinapique, la violanine de *Viola tricolor* une molécule d'acide p.oxybenzoïque, la périllanine de *Périlla ocymoïdes* de l'acide protocatéchique, etc...

La combinaison de l'anthocyanoside et de l'acide peut se faire par estérification des oxhydryles phénoliques libres, ou par celle des oxhydryles du glucide. Ainsi la monardéine de *Monarda didyma*, de *Salvia splendens* et de *Salvia coccinea* contient de l'acide cinnamique et de l'acide malonique combiné de chacune de ces deux manières.

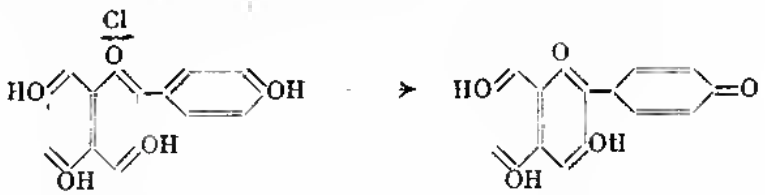
Ces dérivés acylés sont du reste très souvent des 3-5 dimonosides, caractérisés par une valeur élevée du coefficient de partage entre la solution aqueuse acide et le solvant organique.

Source : MNHN, Paris

Nous avons déjà indiqué (p. 14) que les anthocyanosides existaient en milieu acide sous forme de sels et donnaient avec les bases des sels. Il est facile d'expliquer la formation de ces derniers par l'existence des fonctions phénols libres ; le changement de coloration lors du passage de l'acidité à l'alcalinité s'explique par la formation de ces sels alcalins.

C'est WILLSTÄTER qui, le premier, établit la nature amphotère des anthocyanosides et la formation de sels d'oxonium en milieu acide. C'est l'oxygène en 1 du noyau pyronique qui devient tétravalent et peut alors fixer une molécule d'acide. Les sels ainsi obtenus sont rouges et se forment, non seulement avec les acides minéraux, mais aussi avec les acides organiques présents dans la plante : acide malique, citrique, tartrique, oxalique, tannique, etc... En solution, ces sels ont parfois des colorations rouges assez différentes, allant du rouge brique au rouge bleuâtre selon l'anthocyanoside examiné. Si on alcalinise la solution rouge, elle vire au bleu par formation, comme nous l'avons dit, d'un phénolate alcalin avec l'oxhydryle libre en 4' (ROBINSON, 1932).

Comme l'ont démontré BUCK et HEILBRON (1922), seuls les anthocyanosides ayant un oxhydryle libre en 4' donnent une coloration bleue ou bleu-violacée en milieu alcalin. Les auteurs en concluent que les anthocyanols bleus libres et leurs composés alcalins dérivent d'une molécule à structure quinoïde :



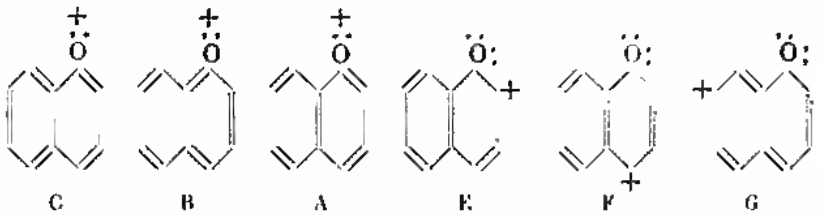

Effectivement, tous les anthocyanosides rencontrés jusqu'à maintenant dans la nature ont l'oxhydryle en 4' libre. Il est du reste vraisemblable que l'existence d'un OH libre en 4' est une condition indispensable pour que la plante ait la possibilité d'utiliser ces colorants en nuances orientées soit vers le rouge, (sels d'oxonium), soit vers le violet ou le bleu (sels alcalins quinoïdes) et que c'est là la raison pour laquelle on ne trouve pas d'oxhydryle méthylé en 4' dans les composés naturels.

De fait, on retrouve beaucoup plus de cendres dans les fleurs bleues que dans les fleurs rouges : 10 p. 100 environ dans les premières et seulement 4 à 5 p. 100 dans les secondes (KARRER). WILLSTÄTER a été le premier à préciser l'influence de l'acidité et de l'alcalinité du suc cellulaire sur la modification du coloris des fleurs ; il n'est du reste pas exclu que cette acidité ne dépende aussi, en partie tout au moins, de la présence des co-pigments dont nous verrons ultérieurement le rôle.

On peut du reste envisager la structure des anthocyanols sous

Source : MNHN, Paris

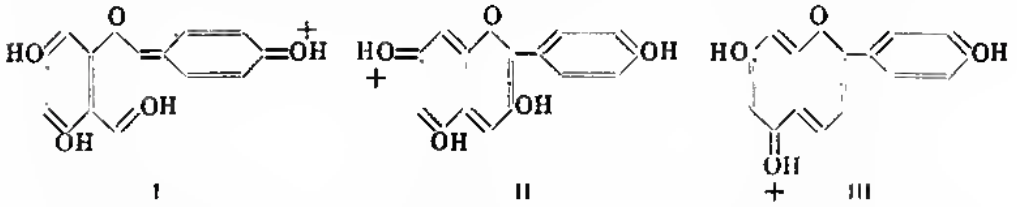
un autre angle (PAULING, 1939), en faisant intervenir la notion de résonance. Plusieurs structures ont été proposées pour le chlorure de benzopyrylium ou ses dérivés ; elles diffèrent par le point où s'attache l'atome de Cl, ou plus exactement, étant donné que la liaison reliant le chlore est ionique, par la place de la charge positive dans le cation benzopyrylium (HILL, 1936) :




Chacune de ces structures possibles est basée sur certaines réactions de ces composés.

La théorie de la résonance (PAULING, 1939) affirme qu'aucune de ces structures n'est privilégiée, et que l'état normal du noyau benzopyrylium correspond à la résonance parmi toutes, y compris certaines autres avec la charge positive en 3, 6, 8 et 10. Elle montre en outre que toutes ne sont pas équivalentes, mais que trois sont privilégiées (A, B et C) et stables. Par conséquent, la structure oxonium est la plus importante et c'est elle qui détermine d'une façon prépondérante les propriétés des sels de benzopyrylium.

Pour les anthocyanols dérivés du 2-phénylbenzopyrylium, les structures privilégiées ont les formules I, II et III :



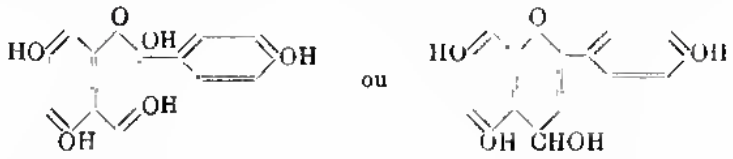

Les atomes d'H des groupes phénoliques sont positifs et leur force acide augmentée.

Cette résonance des charges positives d'un atome à l'autre dans la molécule est responsable de la profondeur et de l'intensité de la couleur des anthocyanosides.

En solution faiblement acide ou neutre, et plus facilement en solution alcaline, la plupart des anthocyanosides et des anthocyanols passent à l'état de pseudo-bases incolores, à partir desquelles les acides minéraux régénérent les sels d'oxonium. Il se formerait dans ce cas

Source : MNHN, Paris .

un carbinol, du type de ceux du groupe des colorants du triphénylméthane, qui correspondraient aux formules suivantes (KARRER) :



Aux anthocyanosides que nous venons d'étudier se rattache le pigment de *Beta vulgaris*, dont les caractères sont assez voisins. Isolé par SCHUDEL en 1918, ce pigment fut étudié en 1937 par AINLEY et ROBINSON, qui conclurent qu'il s'agissait probablement d'un anthocyanoside azoté. C'est ce que confirmèrent un peu plus tard PUCHER, CURTIS et VICKERY (1938), dont les résultats furent analogues. Cependant, la structure de ce pigment n'est pas encore complètement élucidée.

L'hydrolyse montre qu'il s'agit d'un glucoside, le glucide étant séparé sous forme d'osazone, dont le point de fusion correspond à la glucosazone ; le glucide est du reste fermentescible par la levure ; le chiffre le plus élevé obtenu pour la teneur en glucose est de 33,7 p. 100, la théorie correspondant à l'analyse élémentaire étant de 38 p. 100.

L'analyse du pigment par fusion alcaline n'a pas permis de retrouver le phloroglucinol ; l'hydrolyse acide décompose et décolore très rapidement le pigment, contrairement à ce que l'on observe avec les anthocyanosides. Enfin, tous les efforts tentés pour élucider la nature de la fraction azotée sont restés infructueux ; on ne peut découvrir d'azote aminé, ni dans les produits de décomposition alcaline, ni dans ceux de l'hydrolyse acide ; les chiffres obtenus par la méthode de VAN SLYKE sont sans valeur, car les polyphénols dégagent de l'azote sous l'action du réactif nitreux de VAN SLYKE. Du reste, l'acide nitreux à 0° est sans action sur le pigment ; il n'y a donc pas de groupes aminés aromatiques susceptibles d'être diazotés. Enfin l'azote est extrêmement peu basique et incomplètement oxydé par la méthode de KJELDAHL.

Aussi ne peut-on accepter que très provisoirement les suggestions d'AINLEY et ROBINSON (1937) qui font de la bétanidine le chlorure d'un anthocyanoside contenant un noyau pentahydroxyflavylium uni à l'ornithine par l'un de ses groupes basiques, bien que cette structure soit en accord avec les données analytiques et un certain nombre de propriétés chimiques. PUCHER, CURTIS et VICKERY admettent, sans preuves beaucoup plus convaincantes, qu'il s'agit du glucoside d'un noyau azoté à 15 atomes de carbone, qui serait relié aux anthocyanosides et dont l'azote pourrait être inclus dans un cycle. En réalité, la relation de la bétanidine avec les anthocyanosides reste elle-même douteuse.

De même, pour le chlorure de bougainvilléidine (PRICE et ROBINSON, 1937), autre anthocyanol azoté, les analyses ont donné des résultats très inconstants. Il semble que le rapport C/N soit bien plus élevé

Source : MNHN, Paris

que dans le cas de la bétanidine ; peut-être ne contiendrait-il qu'un atome d'azote. Le rapport C/N varierait de $C_{20}$/N à $C_{24}$/N, la valeur la plus sûre étant $C_{22}$/N. Le produit séché à 80° aurait pour formule $C_{22}\ H_{26\ a\ 30}\ O_{10}NCl$, sous la réserve d'une quantité d'eau fixée ne modifie pas le nombre d'atomes d'oxygène attachés au noyau pyrylium.

On voit donc que la constitution de ces corps azotés est encore très imparfaitement connue, et il n'est pas impossible que l'on soit amené à les séparer un jour des anthocyanosides.

AINLEY (A. D.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 446, 1937.
ASAHINA (Y.) et INUBUSE (M.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, 49, 128-134, 1929.
BAKER (W.) et SIMMONDS (W. H. C.) — *J. Chem. Soc.*, 1370-4, 1940.
BUCK (J. S.) et HEILBRON (I. M.). — *J. Chem. Soc.*, 21, 1198-1212 (1922).
CHARAUX (C.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 6, 641, 1924.
CREMER (M.) et SEUFFERT (R. W.). — *Ber.*, 45, 2565, 1912.
HERISSEY (H.) et RABATÉ (J.). — *Traité Chimie Organique*, VIII, 594, Masson, édit., Paris, 1938.
HILL (D. W.). — *Chem. Rev.*, 19, 27, 1936.
KARRER (P.). — *Traité Chimie Organique*, XVIII, 519, Masson, édit., Paris, 1945.
NIWA (T.). — *Acta Phytochim. Japan*, 6, 155-71, 1932.
PAULING (L.). — *Fortschr. der Chemie Organischer Naturstoffe*, 3, 218, 1939.
PRICE (J. R.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 449 (1937).
PUCHER (J. R.), CURTIS (L. C.) et VICKERY (H.). — *J. Biol. Chem.*, 123, 61 (1938).
RABATE (J). — *J. Pharm. Chim.*, 8e série, 17, 433 et 474 (1933).
REYNOLDS (T. M.), ROBINSON (R.) et SCOTT-MONCRIEFF (R.). — *J. Chem. Soc.*, 1238 (1934).
ROBINSON (R.). — *Naturwissenchaften*, 20, 612 (1932).
ROBINSON (G. M.) et ROBINSON (R.). — *Chem. et Ind.*, 52, 737-742 (1933).
SANNIE (C.) et SOSA (A.). — *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 36-42 (1949).
SCHUDEL (G.). — *Dissertation*, Zurich (1918).
SHRINER (R. L.) et ANDERSON (R. J.). — *J. Biol. Chem.*, 80, 743-752 (1928).
VON GERICHTEN (E.) et MÜLLER (F.). — *Ber.*, 39, 241 (1906).
WOLFROM (M. L.), JOHNSON (G. F.), HARRIS (W. D.) et WILDI (B. S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1434-35 (1943).
ZEMPLEN (G.) et BOGNAR (R.). — *Ber.*, 76, 452-7 (1943).

Source : MNHN, Paris

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES FLAVONES.

Comme nous l'avons vu, les *pigments flavoniques*, comme les pigments anthocyaniques, se trouvent en grande abondance dans les plantes, dissous dans le suc cellulaire, où ils sont en général à l'état de dérivés hydroxylés des flavones, des flavonols et des flavanones. Cependant, on a rencontré parfois dans la plante la flavone elle-même (MULLER, 1915). Alors que la flavone et la flavanone sont incolores, leurs dérivés, ainsi que les flavonols, sont des substances plus ou moins jaunes.

Ces composés cristallisent facilement de l'alcool. Ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau froide, mais leur solubilité s'accroît en général avec une élévation de la température. C'est ainsi que la myricétine et la quercétagétine, presqu'insolubles dans l'eau froide, le deviennent légèrement, la première dans l'eau chaude, la seconde dans l'eau bouillante. Les osides sont le plus souvent solubles dans l'eau froide, et davantage encore dans l'eau chaude. La solubilité de la naringine, glucoside du grape-fruit, qui est de 0,17 g dans un litre d'eau à 6°, atteint 108,24 g à 75°. Il semble que ce soit seulement à partir de 50° que l'accroissement de solubilité devienne important (PULLEY, 1936). Cependant le kaempféritroside, le robinoside et le quercitroside sont insolubles.

Pour les purifier, on les recristallise dans l'alcool éthylique ou méthylique, dans lesquels ils sont facilement solubles. ASAHINA et YOKOYAMA ont montré que, lorsque la flavone est en présence de ses dérivés hydroxylés naturels, on observait la formation d'eutectiques. Ainsi, la chrysine (5-7-dihydroxyflavone), la 5-7-4'-triacétoxyflavone, la 5-6-diacétoxyflavone, la 5-hydroxy-6-méthoxyflavone et la 5-6-7-triméthoxyflavone forment des systèmes eutectiques. Dans le cas de l'association flavone-primétine un diagramme de point de fusion indique la formation de solution solide du type IV de ROOZEBOOM. Les cristaux se produisant naturellement sont un mélange équi-moléculaire montrant à l'examen optique deux types de cristaux mélangés (ASAHINA, 1933 ; ASAHINA et YOKOYAMA, 1935). Les solubilités des aglycones dans l'eau et les différents solvants sont indiqués dans la partie systématique ainsi que les points de fusion et le pouvoir rotatoire.

### Action des acides.

En présence des acides minéraux dilués, ces composés sont stables ; ils forment des produits d'addition cristallisés et décomposables par l'eau. Dans l'acide sulfurique concentré, les flavonols et les flavones

Source : MNHN, Paris

se dissolvent sans donner de coloration, mais seulement une importante fluorescence bleu-violette. Ils peuvent alors être précipités par l'eau. Les autres composés donnent dans l'acide sulfurique concentré une forte coloration jaune orangé.

### Action des alcalis.

Par suite de la présence d'oxhydryles phénoliques, les composés flavoniques se combinent avec les alcalis en donnant en général des dérivés solubles dans l'eau, d'où ils peuvent être précipités par acidification. Souvent il se produit par alcalinisation une modification de la teinte. Ainsi la wogonine donne en milieu alcalin une teinte d'abord brune, qui passe au bleu-vert, puis au vert-jaune. Les solutions alcalines de primétine sont rougeâtres, celles de robinétine rouge-bleuâtre, celles de myricétine jaune-vert, virant en présence d'air au bleu, puis au violet. Dans certains cas, par exemple avec la fisétine, il se produit une rupture par oxydation en résorcine et acide protocatéchique.

La fusion alcaline produit une scission qui sépare un phénol et un acide. Par ce procédé, on détermine la position des groupes hydroxyles dans les produits de scission, par conséquent la constitution de la molécule. Ainsi, par fusion potassique, la butine (flavanone) se scinde en résorcine et acide protocatéchique, ce qui permet de situer les groupes oxhydryles et 7,3' et 4'.

En solution aqueuse chaude, même diluée parfois, les alcalis produisent également une décomposition, mais celle-ci étant moins brutale, on peut recueillir les produits intermédiaires ; ce qui présente un grand intérêt au point de vue de l'interprétation de la réaction d'hydrolyse.

### Action des réducteurs.

L'action des réducteurs est particulièrement intéressante en ce qu'elle établit un rapport direct entre flavones et anthocyanols. En effet, en solution acide, on obtient les colorations allant du rouge au violet qui caractérisent les aglycones des pigments des fleurs colorées en bleu, violet ou rouge. On est donc bien en présence d'anthocyanols. Ces réductions se font aisément *in vitro* par différentes méthodes que nous exposerons ailleurs. Elles utilisent comme réducteurs soit du magnésium et un acide (Willstäter), soit le trichlorure de titane (Karrer, Yen et Reichstein, 1930), soit d'autres substances.

En employant l'hydrogène en présence de platine, on réalise une réduction plus énergique et, dépassant le stade des anthocyanols, on hydrogène complètement le noyau pyronique et on obtient des catéchols. Nous verrons plus loin l'intérêt de cette transformation du point de vue de la physiologie de la plante.

Enfin, les flavanones, traitées par l'amalgame d'aluminium ou le



Source : MNHN, Paris

chlorure de titane, peuvent donner des hydroxy-4-flavannes (2 formes racémiques) et accessoirement un glycol par soudure de deux molécules de flavanone (KARRER, YEN et REICHSTEIN, 1930).

### Action du perchlorure de fer.

Les colorants flavoniques en présence de perchlorure de fer prennent diverses colorations, mais celles-ci ne sont pas assez caractéristiques pour servir à leur identification. Cependant, elles peuvent compléter diverses autres réactions plus spécifiques.

Voici les différentes colorations obtenues avec quelques dérivés flavoniques, des flavonols et des flavanones, en solution alcoolique :

| | | |
|---|---|---|
| *Flavones*..... | lutéoline ..... | vert. |
| | baïkaléine ..... | brun jaune. |
| | wogonine ..... | violet brun. |
| | tricine ..... | brun rouge. |
| | genkwanine ..... | brun. |
| | primétine ..... | vert ; + $NH_4OH$...brun rouge. |
| | izalpinine ..... | vert sale ; + acétate Na...rouge violet. |
| *Flavonols*..... | galangine ..... | vert noirâtre. |
| | fisétine ..... | id. |
| | robinétine ..... | violette. |
| | kampféride ..... | vert olive. |
| | quercétine ..... | vert foncé. |
| | rhamnétine ..... | précipitation. |
| | isorbamnétine ..... | vert noirâtre. |
| | morine ..... | vert olive foncé. |
| | myricétine ..... | noir brun. |
| | gossypétine ..... | vert olive. |
| | quercétagétine ..... | id. |
| *Flavanones*..... | butine ..... | vert foncé. |
| | naringénine ..... | brun rouge. |
| | homoeriodictyol .... | brun rouge. |
| | hespérétine ..... | id. |
| | liquiritigénine ..... | pas de modification. |
| | matteucinol ..... | violet brun. |

### Action du chlorure d'aluminium.

Dans certaines conditions les polyméthoxyflavones, soumises à l'action du chlorure d'aluminium, subissent une déméthylation en position 5 seulement.

C'est ainsi que la chrysine méthylée par le sulfate diméthylique et un alcali en milieu acétonique donne une substance dont le point de fusion est différent de celui du diméthyl éther connu et qui, par traitement par le chlorure d'aluminium, donne un monométhyléther

Source : MNHN, Paris

ayant les mêmes réactions colorées que la tectochrysine et lui ressemblant beaucoup (VENTAKARAMAN et BHARADWAJ, 1933).

### Acide borique.

La réaction colorée qui se produit avec l'acide borique n'est pas générale. Les flavanones ne donnent aucune coloration ; il semble que la présence du groupe flavonol soit indispensable.

En effet, la citrine, la quercitrine, le kaempférol donnent avec l'acide borique et l'acide citrique anhydre dans l'acétone une coloration jaune. Avec la fisétine, la naringénine, l'hespéritine, la réaction est négative. La curcumine donne dans ces conditions une coloration rose (WILSON, 1939).

Nous aurons l'occasion d'étudier en détail cette réaction dans le chapitre relatif aux tests de reconnaissance (p. 74).

### Copulation avec les sels de diazo.

MAHAL et VENTAKARAMAN (1938) ont réussi à copuler le sel de sodium de la 6-hydroxyflavone avec les sels de diazo. Ils diazotent la p-nitraniline avec le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique à 50 p. 100 et ajoutent à la solution le sel de sodium de la 6-hydroxyflavone. En présence d'acétate de sodium et d'une solution de soude à 1 p. 100, on laisse à la température de 0° pendant une nuit à la glacière, et l'on obtient une substance de couleur orange qu'on fait cristalliser deux fois à partir de l'acide acétique. La copulation se fait en 5.

### Activité optique.

On a trouvé jusqu'à présent quatre flavanones naturelles qui sont optiquement actives : ce sont le matteucinol, le desméthoxymatteucinol et le citrifoliol (SOSA et SANNIÉ, 1946) et une flavanone récemment découverte : la taxifoline (PEW, 1948). Mais il se pourrait que de nombreuses flavanones naturelles isolées seulement sous la forme dl existent dans la plante sous forme optiquement active, et qu'elles soient racémisées pendant leur isolement, par exemple quand se produit le clivage des résidus glucosidiques des sucres.

FUJISE et NAGASAKI (1936) et FUJISE et SASAKI (1938), ont étudié la racémisation du matteucinol. Cette racémisation peut relever de deux mécanismes, soit qu'il y ait migration d'un H sur le groupe CO, soit par ouverture du cycle. Dans le second cas, on doit arriver à l'hydroxychalcone. Comme ces auteurs n'ont pas trouvé finalement celle-ci, ils pensent que c'est le premier mécanisme qui se produit.

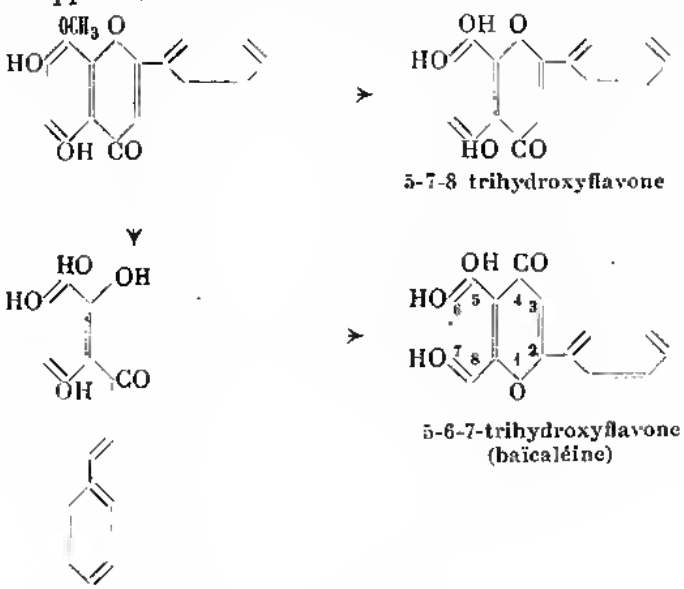
### Méthylation et déméthylation.

La méthylation et la déméthylation se font par les méthodes classiques.

Source : MNHN, Paris

Pour la méthylation des hydroxyflavonols (quercétine, gossypétine, herbacétine), on part des acétates correspondant aux éthers que l'on veut obtenir. Ainsi, le pentacétate de quercétine, méthylé par le sulfate diméthylique en présence d'un alcali et avec l'acétone comme solvant, donne exclusivement un éther pentaméthylé. Le rendement est quantitatif. Il en est de même pour l'obtention des éthers hexaméthylés de la gossypétine et pour l'éther pentaméthylé de l'herbacétine (Rao et Seshadri, 1939) (Rao, Reddy et Seshadri, 1940 ; Rao, 1941).

Il semble que la déméthylation puisse se faire de deux façons. En effet, à partir de la wogonine (5-7-dihydroxy-8-méthoxyflavone) on obtient soit la 5-7-8-trihydroxyflavone, soit la 5-6-7-trihydroxyflavone (baïcaléine). Les processus doivent être différents. On pense que, dans le traitement par IH, le cycle pyrone s'ouvre et se renferme ensuite dans le sens opposé (Hattori, 1939) (Shah, Mehta et Wheeler, 1938) :




**Spectres d'absorption.**

Les pigments flavoniques présentent dans la partie ultra violette du spectre des caractéristiques spéciales qui ont fait l'objet de nombreux travaux, et qui apparaissent extrêmement précieuses pour préciser leur constitution. La plupart des auteurs ont obtenu les spectres en solution 0,0001 moléculaire dans l'alcool absolu.

C'est surtout l'école japonaise avec Shibata et Kimotsuki (1923) à partir de 1922, puis Tasaki (1925-1927), Hattori (1928 à 1935), Hayashi (1933 à 1936) qui s'est attachée à préciser les aspects des spectres de ces pigments, et à relier leurs particularités à leur constitution chimique. Plus récemment, il faut citer les recherches de Lajos et Gerendas (1937), de Grinsbaumowna et Marchlewski (1937)

Source : MNHN, Paris

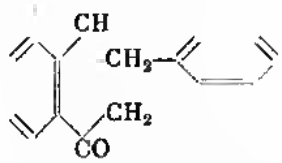
et surtout les mémoires de SKARZYNSKI (1939) qui, à l'aide de techniques plus récentes, a étudié systématiquement un nombre important de ces pigments et de substances apparentées, et d'ARONOFF (1940) qui a fait une étude critique des résultats des auteurs précédents.

D'après SKARZYNSKI, d'une manière générale, l'apparition dans une molécule du noyau benzopyronique ou chromone fait apparaître dans la région ultra-violette deux bandes caractéristiques ; l'une (bande I) vers les grandes longueurs d'onde, au delà de 3000 Å, l'autre (bande II) vers les courtes longueurs d'onde, entre 2200 et 2500 Å. Il est assez curieux de noter que la fixation sur le noyau chromone d'un groupe phényle en position 2, comme dans les pigments flavoniques, ne modifie qu'à peine le spectre fondamental. Ainsi les spectres des hydroxy et des méthoxychromones ne se différencient qu'à peine du spectre des flavones correspondantes.

La flavone elle-même présente deux bandes indépendantes et bien caractérisées, l'une à 2975 Å (bande I), l'autre à 2500 Å environ (bande II). Il est probable du reste qu'il en existe une troisième vers 2000 Å, mais elle n'apparaît pas habituellement sur les spectres sans une technique spéciale.

Il faut cependant remarquer que l'attribution de ces bandes comme spécifiques du noyau benzopyronique n'est pas absolument certaine (ARONOFF). D'une part les bandes à 2000 et 2500 Å se retrouvent dans les spectres du benzène et de la γ-pyrone

d'autre part la 2-hydroxyhydrochalcone :



a un spectre semblable à celui de la flavanone, avec des maxima à 2500 et 3200 Å.

Ce n'est donc pas la structure même du noyau benzopyrone qui est responsable du spectre caractéristique des flavones, mais la présence d'un système nucléaire analogue, pouvant exister réellement ou se former par « chelation ». Il s'agit donc, plus vraisemblablement, de formes en résonance ortho ou para.

Sans entrer dans un exposé détaillé des résultats des auteurs japonais et de ceux de SKARZYNSKI, nous croyons préférable de reproduire ci-dessous, d'après SKARZYNSKI (1939), les tableaux donnant les maxima de chaque bande, avec les valeurs de log ε, et les conclusions que cet auteur a énoncées :

Source : MNHN, Paris

| | Bande I | | Bande II | |
|---|---|---|---|---|
| | Maximum Å | Log ε | Maximum Å | Log ε |
| Flavon | 2975 | 4,20 | 2500 | 4,07 |
| 6-Oxy-flavon | 3050 | 4,07 | 2730 | 4,32 |
| 7-Methoxy-flavon | 3060 | 4,49 | 2475 | 4,12 |
| 3'-Oxy-flavon | 2975 | 4,21 | 2415 | 4,15 |
| 4'-Oxy-flavon | 3300 | 4,37 | 2550 | 3,92 |
| 5, 7-Dioxy-flavon | 3300 | 3,90 | 2700 | 4,42 |
| 6, 2'-Dioxy-flavon | 3360 | 4,16 | 2680 | 4,17 |
| 3', 4'-Dioxy-flavon | 3450 | 4,28 | 2450 | 4,17 |
| 5, 7, 3'-Trioxy-flavon | 3225 | 4,07 | 2700 | 4,36 |
| 5, 7, 4'-Trioxy-flavon | 3400 | 4,31 | 2650 | 4,25 |
| 5, 7, 3', 4'-Tetraoxy-flavon | 3550 | 4,28 | 2580 | 4,22 |
| 6-Methoxy-flavon | 3050 | 4,07 | 2730 | 4,32 |
| 5-Oxy-7-methoxy-flavon | 3300 | 3,88 | 2700 | 4,40 |
| 5, 7, 4'-Trimethoxy-flavon | 3250 | 4,33 | 2650 | 4,25 |
| 7-Acetoxy-flavon | 3010 | 4,27 | 2510 | 4,18 |
| 5, 7-Diacetoxy-flavon | 3025 | 4,43 | 2550 | 4,18 |
| 7, 4'-Diacetoxy-flavon | 3040 | 4,34 | 2520 | 4,17 |
| Apiin | 3410 | 4,29 | 2670 | 4,17 |
| Flavonol | 3475 | 4,04 | 2390 | 4,14 |
| | 3050 | 3,86 | | |
| 6-Methoxy-flavonol | 3275 | 4,22 | 2560 | 4,18 |
| 7-Oxy-flavonol | 3450 | 4,19 | 2550 | 4,07 |
| 3'-Oxy-flavonol | 3525 | 4,19 | 2460 | 4,15 |
| | 3050 | 3,92 | | |
| 4'-Oxy-flavonol | 3600 | 4,39 | 2550 | 4,20 |
| | 3075 | | | |
| 6, 2'-Dioxy-flavonol | 3460 | 4,02 | 2550 | 4,10 |
| | 3075 | | | |
| 6, 3'-Dioxy-flavonol | 3450 | 4,13 | 2520 | 4,02 |
| 6, 4'-Dioxy-flavonol | 3600 | 4,25 | 2600 | 4,09 |
| 5, 7-Dioxy-flavonol | 3600 | 4,07 | 2675 | 4,23 |
| 7, 8-Dioxy-flavonol | 3600 | 3,96 | 2650 | 4,17 |
| | 3125 | 4,02 | | |
| 3', 4'-Dioxy-flavonol | 3730 | 4,29 | 2500 | 4,17 |
| 5, 7, 2'-Trioxy-flavonol | 3600 | 3,99 | 2625 | 4,14 |
| 5, 7, 4'-Trioxy-flavonol | 3700 | 4,28 | 2675 | 4,12 |
| | 3100 | | | |
| 7, 3', 4'-Trioxy-flavonol | 3700 | 4,43 | | |
| | 3150 | 4,22 | 2525 | 4,33 |
| 7, 8, 4'-Trioxy-flavonol | 3700 | 4,22 | | |
| | 3100 | | 2675 | 4,12 |
| 5, 7, 2', 4'-Tetraoxy-flavonol | 3800 | 4,15 | 2630 | 4,22 |
| 5, 7, 3', 4'-Tetraoxy-flavonol | 3820 | 4,42 | 2575 | 4,34 |
| 7, 8, 3', 4'-Tetraoxy-flavonol | 3750 | 4,28 | 2575 | 4,30 |
| | 3100 | | | |
| 2'-Methoxy-flavonol | 3525 | 4,15 | | |
| | 3030 | 3,96 | 2450 | 4,25 |
| 4'-Methoxy-flavonol | 3600 | 4,24 | | |
| | 3075 | | 2550 | |
| 3-Methoxy-flavonol | 3050 | 4,08 | 2450 | 4,17 |
| 6, 4'-Dimethoxy-flavonol | 3540 | 4,28 | 2675 | 4,04 |

Source : MNHN, Paris

| | Bande I | | Bande II | |
|---|---|---|---|---|
| | Maximum Å | Log ε | Maximum Å | Log ε |
| 3', 4'-Dimethoxy-flavonol | 3550 | 4,18 | 2560 | 4,21 |
| 5, 7, 4'-Trimethoxy-flavonol | 3550 | 4,24 | 2560 | 4,15 |
| 7, 3', 4'-Trimethoxy-flavonol | 3600<br>3100 | 4,25 | 2460 | 4,10 |
| 7, 8, 2'-Trimethoxy-flavonol | 3360 | 3,96 | 2460 | 4,28 |
| 7, 8, 3', 4'-Tetramethoxy-flavonol | 3660 | 4,33 | 2500 | 4,30 |
| 3-Acetoxy-flavonol | 3480<br>3050 | 4,11<br>4,11 | 2420 | 4,23 |
| 5, 7, 2', 4'-Tetraacetoxy-flavonol | 3960 | 3,56 | 2495 | 4,18 |
| Quercitrin | 3550 | 4,12 | 2600 | 4,22 |
| Flavanon | 3200 | 3,34 | 2520 | 3,84 |
| 5, 7-Dimethoxy-flavanon | | | 2850 | 4,23 |
| 7, 8-Dimethoxy-flavanon | | | 2870 | 4,22 |
| 5, 7, 4'-Trimethoxy-flavanon | | | 2830<br>2280 | 4,12<br>4,42 |
| 7, 3', 4'-Trimethoxy-flavanon | | | 2750<br>2340 | 4,33<br>4,38 |
| 5, 7, 3', 4'-Tetramethoxy-flavanon | | | 2850<br>2280 | 4,23<br>4,35 |
| 7-Oxy-chromon | 3000 | 4,10 | 2470<br>2415 | 4,25<br>4,22 |
| 7-Äthoxy-2-methyl-chromon | 2970 | 4,04 | 2475<br>2415 | 4,20<br>4,17 |
| 7, 8-Dioxy-chromon | 3000 | 4,12 | 2575 | 4,50 |
| 7-Methoxy-2-benzyl-chromon | 2950 | 3,94 | 2480<br>2415 | 4,19<br>4,17 |

L'introduction de groupes OH dans le noyau de la flavone fait subir à la bande I un effet bathochrome, la déplaçant vers les grandes longueurs d'onde. Cette influence est la plus nette lorsque les groupes oxhydryles sont en 3 ou 4'. L'accroissement du nombre des oxhydryles augmente cet effet bathochrome. La bande II est aussi déplacée vers le rouge par la présence de groupes oxhydryles en 5 ou 6.

L'introduction d'un oxhydryle en position 3 pour créer la structure des flavonols a comme effet, dans de nombreux cas, à côté d'une action bathochrome sur la bande I, de faire apparaître une nouvelle bande d'absorption vers 3100 Å. En dehors de l'influence de tout autre substituant, tous les flavonols, sans exception, ont les caractéristiques spectrales suivantes : la bande I est toujours déplacée vers le rouge, et l'absorption est très souvent plus intense vers 3100 Å. Dans les spectres d'absorption des flavonols, l'écart entre les deux bandes est plus marqué que dans les flavones.

L'éthérification des oxhydryles en position 5, 6, 7, 2' et 3' ne change pas le comportement du spectre des hydroxy-flavones correspondantes. L'éthérification de l'oxhydryle en 4' a dans beaucoup de cas un effet hypsochrome sur la bande I. L'acétylation des oxhydryles diminue leur action auxochrome, et peut donner à la molécule de nouvelles propriétés spectrales.

Source : MNHN, Paris

Au contraire, l'éthérification (méthylation) de l'oxhydryle en 3 provoque un changement profond du spectre des flavonols : la bande I est déplacée vers les longueurs d'onde courtes et l'on voit réapparaître à nouveau les caractéristiques du spectre des flavones. Par contre, l'estérification (acétylation) de cet oxhydryle en 3 ne modifie pas le spectre des flavonols.

La plupart des auteurs précédents sont d'accord pour admettre que l'apparition de la 3e bande à 3050 Å dans le spectre des flavonols est dû á un réarrangement en flavanone, avec apparition d'une structure quinoïde.

I II

La persistance de la bande à 3050 Å est peut-être due à un équilibre flavone-flavanone (équilibre céto-énol), la forme céto (II) étant prédominante.

Il est probable que le maximum de 2390 Å donné par SKARZYNSKI pour la bande II est trop faible, et que la valeur de HATTORI (2490 Å) est plus exacte.

Les *flavanones* ont un spectre notablement différent. On observe une bande intense vers 2850 Å, un accroissement de l'absorption á peine marquée entre 3000 et 3200 Å, et dans beaucoup de cas un maximum trés prononcé entre 2260 et 2300 Å.

L'introduction d'un reste glucidique se fait le plus souvent en 3 (dans les flavonols) ou en 7. La glucosidification en 7 ne modifie pas sensiblement le spectre de la flavone correspondante ; par contre, l'introduction du résidu glucidique en 3 supprime l'effet bathochrome sur la bande I.

Source : MNHN, Paris

# PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES ANTHOCYANNES.

## Formes cristallines.

Bien que les pigments anthocyaniques soient généralement dissous dans le suc cellulaire, on peut aussi parfois les observer dans la cellule sous forme de cristaux, et GERTZ (1906) a établi une liste de plantes dans lesquelles il a rencontré le pigment à l'état cristallin. Mais on peut se demander si, dans ces cas, les anthocyanosides n'étaient pas associés à d'autres constituants cellulaires, protéides, tanins, etc... capables de floculer dans la cellule même en entraînant le pigment qui apparaîtrait ainsi sous forme de cristaux ou de particules amorphes solides.

Il est du reste facile, *in vitro*, d'obtenir les anthocyanosides à l'état cristallin. Mais, comme nous l'avons indiqué au sujet de l'isolement et de la purification de ces substances, la formation de cristaux, très facile à réaliser, n'est pas un critère absolu de pureté ; si l'on veut identifier ces corps avec sécurité, il est nécessaire de les obtenir tout d'abord à l'état pur. Il en est de même, du reste, comme le note KARRER, pour les autres propriétés : réactions colorées, solubilité, forme cristalline, teneur en eau de cristallisation, qui sont très indépendantes de leur degré de pureté.

Si, comme cela est souvent le cas dans les fleurs, on se trouve en présence d'un mélange d'anthocyanosides, la cristallisation est rendue beaucoup plus difficile.

Par hydrolyse des anthocyanosides, on obtient souvent les anthocyanols à l'état de cristaux.

Les formes cristallines de ces anthocyanols sont des plus variables et permettent souvent de les caractériser. Ainsi la pæonidine cristallise en longues aiguilles, tandis que la pélargonidine forme des tablettes rectangulaires très différentes des longues aiguilles un peu courbes de la cyanidine. Mais, comme pour les anthocyanosides, la cristallisation d'un mélange d'anthocyanols est souvent difficile.

Les sels d'oxonium obtenus par l'action des acides et les sels de potassium cristallisent également.

## Solubilité.

Les anthocyanosides sont le plus souvent très solubles dans l'eau ; la plupart sont aussi solubles dans l'alcool. Ils sont insolubles dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, le choroforme. Par contre, si les anthocyanols sont facilement solubles dans l'alcool, ils le sont

Source : MNHN, Paris

beaucoup moins dans l'eau ; parfois même ils y sont tout à fait ou presque complètement insolubles.

Les solutions aqueuses colorées d'anthocyanosides deviennent assez vite spontanément incolores. Cette décoloration s'opère aussi lentement à froid, et plus rapidement à chaud pour les anthocyanols. Nous verrons qu'elle se produit assez souvent *in vivo*, dans les plantes, où l'on retrouve non des anthocyanosides, mais des leucoanthocyanosides.

Les solutions alcooliques d'anthocyanosides sont colorées dans la gamme des rouges et deviennent, elles aussi, parfois rapidement incolores. Il s'agit là, comme pour les solutions aqueuses, d'une isomérisation que l'on explique par la formation d'une pseudo-base. Ce passage à la forme incolore a lieu en milieu neutre ou faiblement acide, et plus facilement encore, en milieu alcalin. Dans les solutions incolores, les acides minéraux régénèrent les sels d'oxonium colorés en rouge.

D'une manière générale, les sels d'oxonium des anthocyanols obtenus par l'action des acides sont peu solubles dans l'eau ; seuls sont rapidement solubles les chlorures de pélargonidine, de delphinidine et de pæonidine ; les sulfates le sont difficilement. Tous sont solubles dans l'alcool.

Tous ces sels s'isomérisent facilement, sauf le chlorure de delphinidine.

Les picrates de delphinidine, de pæonidine et de syringidine sont très peu solubles dans l'eau, alors que ceux de cyanidine et de pétunidine le sont aisément.

Parmi les sels insolubles qui sont utilisés pour l'isolement et la préparation des anthocyanosides, citons les sels de plomb et, pour la mécocyanine, un dérivé ferrocyanhydrique. Le précipité par l'acétate ou les sels de plomb est en général bleu verdâtre, mais parfois rouge ou jaune dans certains cas. Ainsi ROACH (1932) signale que les extraits alcooliques d'écorce de pommier donnent des sels de plomb verts et jaunes et que la couleur du précipité plombique est caractéristique pour les extraits de pommier, de rosier et de cerisier.

### Action des alcalis.

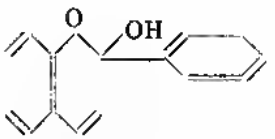
L'alcalinisation des solutions acides rouges produit un virage vers le bleu ou le bleu violet, sous la dépendance de la formation de phénolates alcalins. Cette coloration bleue en milieu alcalin et rouge en milieu acide fait des anthocyanosides des indicateurs d'acidité ou d'alcalinité utilisés depuis fort longtemps par les chimistes. SMITH (1933), MATULA et MACECK (1936) se sont même servi du virage des anthocyanosides comme indicateurs de pH du suc cellulaire *in vivo*. Nous verrons, dans le chapitre relatif à la variation des couleurs des fleurs, les différentes théories émises à ce sujet à propos des fleurs bleues.

Source : MNHN, Paris

Dans bien des cas, l'action des alcalis sur les extraits de fleurs contenant des anthocyanosides provoque un virage au vert. Ce virage a été expliqué de deux manières. Certains auteurs pensent qu'il existe dans les fleurs, en même temps que les anthocyanosides, des flavones qui deviennent jaunes en milieu alcalin. Le jaune des flavones se superposant au bleu des anthocyanosides donne du vert. Cette hypothèse s'appuie sur la présence extrêmement fréquente des flavones dans toutes les fleurs, même blanches.

Pour WILLSTÄTTER au contraire, le pigment jaune qui se forme en milieu alcalin proviendrait d'une isomérisation de l'anthocyanoside en sa forme incolore, forme qui est jaune en milieu alcalin. WILLSTÄTER admet du reste que les deux mécanismes interviennent, parfois simultanément. On peut même observer un virage au vert, puis au jaune par décomposition des anthocyanosides ou de leurs aglycones sous l'action des alcalis.

La formation de pseudo-bases incolores, qui se produit même en solution acide ou neutre, mais est particulièrement aisée en milieu alcalin, est expliquée par KARRER par formation d'un carbinol, comparable à ceux observés dans le groupe des colorants du triphénylméthane, et que l'on pourrait représenter par une formule du type suivant :




A partir de ces pseudo-bases, les acides régénèrent des sels d'oxonium colorés en rouge ou en violet.

### Chlorure ferrique et sels de fer.

L'action du chlorure ferrique, comme du reste celle de tous les autres réactifs, n'est constante et spécifique que si l'on est en présence d'anthocyanosides ou d'anthocyanols purs. Certains de ces derniers, comme la syringidine et l'hirsutidine, ne donnent pas de réaction ; d'autres, tels que la pélargonidine et la pæonidine ont une réaction peu nette. Enfin certains, ceux qui contiennent dans leur molécule un groupe pyrocatéchol ou pyrogallol (cyanidine, delphinidine, pétunidine) prennent une nette coloration bleue violette ou violette ; cette réaction est donc due à la présence de deux oxhydryles phénoliques voisins dans le noyau benzénique fixé en 2. Cette réaction, très sensible, peut servir à identifier les anthocyanols de ce type, même dans les mélanges.

### Action de l'acide sulfureux et des sulfites.

On sait depuis longtemps que les fleurs contenant des anthocyanosides ou que les extraits colorés de ces fleurs blanchissent ou sont

Source : MNHN, Paris

décolorés par l'acide sulfureux et les sulfites, la couleur réapparaissant par acidification au moyen d'un acide fort. Mais le mécanisme de cette réaction est mal connu ; certains auteurs pensent qu'il ne s'agit pas d'une réduction, mais d'une combinaison avec les bisulfites, combinaisons que GRAFE (1906-1911) a pu obtenir à partir des anthocyanosides de *Pelargonium* et d'*Althæa*.

Cette réaction des sulfites (et des hydrosulfites) sur les anthocyanosides a été étudiée plus récemment par KOZLOWSKI comparativement avec les flavonols. L'extrait anthocyanique rouge traité par l'hydrosulfite de sodium devint incolore. En rajoutant de la teinture d'iode, la couleur primitive réapparaît. Un pigment rouge obtenu par réduction d'un flavonol par le magnésium en présence d'acide chlorhydrique ne fut pas décoloré par les sulfites et vira au jaune orangé par l'iode. Les flavonols ne produisirent aucune couleur rouge après traitement avec l'hydrosulfite et le magnésium en présence d'acides organiques. Ces résultats confirmeraient donc l'hypothèse de la formation des anthocyanosides par oxydation des anthocyanogènes et sembleraient infirmer l'hypothèse de WILLSTÄTER d'après laquelle les anthocyanosides sont formés par réduction des flavonols.

**Action de l'hydrogène naissant et des réducteurs.**

Les agents réducteurs (Zn, Al ou Mg en milieu acide, etc...) produisent une rapide décoloration des solutions d'anthocyanosides, permanente si l'oxygène de l'air est exclu. S'il n'en est pas ainsi, la couleur réapparaît, plus ou moins vite suivant les conditions de la réaction (nature de l'acide employé).

**Action sur la liqueur de Fehling.**

Les anthocyanosides ne réduisent pas la liqueur de Fehling avant leur hydrolyse, sauf si l'on chauffe assez longtemps. Par contre, tous les anthocyanols la réduisent, la pélargonidine à chaud, la pæonidine, la malvidine, l'hirsutidine à l'ébullition, la cyanidine et la dephinidine même à froid.

**Action de l'eau oxygénée.**

Elle est très importante, parce qu'elle a permis de déterminer la constitution de nombreux anthocyanosides et de leurs aglycones ; nous avons eu l'occasion (p. 40) d'en étudier plus longuement les résultats, mais dans certains cas les anthocyanols sont oxydés et donnent des résidus noirs et insolubles (cyanidine, delphinidine).

Source : MNHN, Paris

### Spectres d'absorption.

Théoriquement, il faudrait distinguer les spectres dans le visible et dans l'ultra-violet. Mais pratiquement, l'étude de ces pigments a été faite dans l'ensemble du spectre, de 2000 à 6000 Å.

Tous les anthocyanosides, ainsi que les anthocyanols qui en dérivent, présentent au moins une bande d'absorption dans le visible, responsable de leur couleur. Elle se situe entre 5.045 et 5.200 Å environ, pour des solutions alcooliques des sels (chlorhydrates). De même tous ces pigments ont une bande dans l'ultra-violet vers 2.700 Å. En outre, certains pigments possèdent d'autres bandes, soit dans le visible, soit dans l'ultra-violet, soit à la fois dans l'un et dans l'autre.

En solution alcaline, le virage de la couleur du rouge au bleu dépend d'un glissement très marqué des courbes d'absorption vers le rouge. C'est ainsi que la malvine, qui en solution acide a deux maxima à 5190 et 2775 Å, en a quatre en solution alcaline, tous décalés notablement vers le rouge ; le maximum dans l'ultra-violet passe à 3220 Å. Dans ce cas particulier, (et probablement dans de nombreux autres cas), il n'y a pas grande différence entre les spectres des anthocyanosides et ceux des anthocyanols correspondants.

On a cherché naturellement quelles étaient les modifications spectrales en fonction de la constitution des anthocyanosides (ou des anthocyanols correspondants), en particulier de la position des groupes oxhydryles et de leur méthylation. Si la méthylation des oxhydryles est sans influence sur la position des maxima ou la grandeur des coefficients d'absorption, il n'en est pas de même de la place qu'ils occupent. Dans une série de mémoires, Hayashi (1933-1936) a donné les spectres d'absorption dans l'ultra-violet, jusqu'à 4500 Å, de nombreux composés colorés du type benzopyrylium, en solution dans l'alcool absolu avec environ 0,06 p. 100 d'acide chlorhydrique.

Dans le groupe phényl latéral fixé en 2 sur le noyau benzopyrylium, l'introduction des groupes OH ou $OCH_3$ en 2', 3' et 4' déplace le spectre de 100 Å vers le rouge ; par contre, l'introduction d'un oxhydryle en 5' sur les dérivés disubstitués en 3' et 4' n'amène aucun changement. L'effet bathochrome maximum s'observe avec une substitution en 2', 4' et 5'.

L'étude de nombreux chlorures de flavylium synthétiques avec un substituant unique en 4' dans le noyau phényl rattaché en 2, a permis au même auteur d'établir un certain nombre de régles de substitution, valables du reste pour les produits naturels qui ont été comparés aux syntbétiques (pélargonidine, cyanidine). Deux bandes apparaissent au lieu d'une à 3580 Å dans le chlorure de chrysidinine, quand un seul groupe OH ou $OCH_3$ occupe les positions 2', 3' ou 4'. Une substitution en 4' fait apparaître une bande caractéristique à 3000-3300 Å, mais celle-ci disparaît si 3' est aussi substitué, pour reparaître dans les dérivés méthoxylés en 3', 4', 5'. La substitution en 2 et 5' fait apparaître une bande à 2650 Å. Un OH en 3 déplace vers le rouge la bande

Source : MNHN, Paris

située près de 2000 Å, fait apparaître une seconde bande à 2450-2600 Å, et pour certains dérivés une troisième bande près de 3000 Å, tandis que la quatrième bande de l'ultra-violet est affaiblie et qu'il en apparaît une cinquième à 4080 Å pour les dérivés de la pélargonidine.

La forme des courbes d'absorption est ainsi typique pour les trois principales espèces d'anthocyanols. Les courbes sont les plus complexes pour la série de la pélargonidine, plus simples pour celle de la delphinidine et les moins dissociées pour la série de la cyanidine.

Hayashi (1936) a aussi étudié les modifications apportées par l'introduction d'un groupement glucidique en 3 et en 5, et les relations entre la constitution et les spectres pour de nombreux anthocyanosides synthétiques ou naturels.

### Fluorescence.

La fluorescence visible des composés du groupe benzopyrone a été particulièrement étudiée par les chercheurs de l'école indienne. Rangaswami et Seshadri (1940) ont établi que tous les dérivés hydroxylés simples des chromones, des flavones et des isoflavones sont fluorescents dans l'acide sulfurique concentré, mais non en solution alcaline. La substitution en 7 du groupe oxhydryle par un groupe acétoxy, méthoxy ou allyloxy ne provoque pas de modifications. Un groupe méthyl en ortho par rapport au groupe OH supprime la fluorescence tandis que, dans la même position, un ou deux groupes allyl déplacent la couleur vers la région verte du spectre. Pour les chromones, on observe à peu près les mêmes effets de substitution.

L'hypéricine présente une fluorescence visible et une fluorescence infra-rouge (Dhéré, 1943). On a remarqué que les animaux dont la peau n'est pas pigmentée, et qui mangent de l'*Hypericum crispum*, sont fréquemment atteints d'une dermatite mortelle due à l'action de la lumière sur l'hypéricine de la plante.

Dès 1932, on avait d'ailleurs observé que les corolles des plantes alpines contenant des pigments anthocyaniques réfléchissaient légèrement les rayons ultra-violets et donnaient une fluorescence rouge en lumière de Wood (Cappelletti, 1931).

Neelakantam et Row (1941) ont étudié la fluorescence de la morine et d'autres substances flavoniques avec les sels de beryllium et d'aluminium. La morine donne avec ces sels une forte fluorescence, même à la lumière du jour. L'herbacétine, la gossypétine et la butine ne donnent aucune fluorescence. La naringénine, le kaempférol et la quercétine fluorescent légèrement. La position 2' dans la morine en conjonction avec un oxhydryle en 4' semble donc avoir une grande importance. L'oxhydryle en 3 n'est pas absolument nécessaire comme le montrent la naringénine et le kaempférol.

La morine est du reste utilisée comme indicateur fluorescent (Kocsis et Zador, 1942). Avec une solution contenant 4 à 5 gouttes d'une solution à 0,2 p. 100 de morine dans l'alcool à 50°, On observe

Source : MNHN, Paris

deux changements de couleur, l'un à pH 8,0-9.8 et l'autre à 3,1-4,4 ; en titrant avec un acide en lumière ultra-violette filtrée, on peut donc utiliser cet indicateur pour les titrations simples ou doubles de solutions colorées.

En présence de sels d'aluminium, en solution neutre ou acétique, la morine donne une intense fluorescence verte qui serait dûe à un sel d'Al de ce flavonol, neutre et sous forme dispersée colloïdale (SCHANTL, 1924). D'après BECK (1937), des composés fluorescents analogues se forment aussi avec Be, Zn, Ga et Sc. Cette propriété est utilisée pour l'identification microchimique de l'aluminium.

### Les anthocyanosides azotés.

On connaît jusqu'à présent deux anthocyanols azotés qui ont été étudiés sous la forme de chlorure de bétanidine et de chlorure de bougainvilléidine par AINLEY et ROBINSON (1937) et par PUCHER, CURTIS et VICKERY (1938).

Le chlorure de bétanidine se trouve dans *Beta vulgaris* sous forme d'un monoglucoside, dont l'hydrolyse est délicate et la purification difficile.

Le produit purifié et finement pulvérisé est presque noir, avec un reflet vert. La masse est indistinctement cristalline au microscope, et la substance est très hygroscopique.

La solution aqueuse est pourpre. Elle rougit légèrement si l'on ajoute du carbonate de soude et elle bleuit si l'on acidifie. Par la soude, la couleur tourne au jaune, par l'ammoniaque au brun. Dans l'acide chlorhydrique froid dilué, la solution change peu, mais si l'on chauffe elle devient bleu-violet.

Avec l'acétate de plomb, la couleur devient jaune et il se sépare un précipité rouge dont on ne peut extraire le pigment intact. En présence d'un phosphate soluble cependant, l'addition d'acétate de plomb fait passer presque tout le pigment sur le précipité, laissant le liquide surnageant rose pâle, et l'on peut récupérer le pigment à partir du précipité en traitant avec l'acide chlorhydrique.

Avec le perchlorure de fer, la solution aqueuse ne donne pas de réaction significative, la couleur passant au jaune brun. La couleur est détruite par le permanganate et la titration peut être faite par ce réactif.

Le coefficient d'extinction a été calculé pour un extrait aqueux de tissu séché avec un filtre coloré S.R.3 et un spectrophotomètre Zeiss. Le pigment isolé et purifié aurait un coefficient d'extinction de 0,398 à une concentration de 0,005 mg par $cm^3$.

Le chlorure de bougainvilléidine étudié par PRICE et ROBINSON (1937) s'obtient parfois sous forme cristalline ; souvent la substance est amorphe et mal cristallisée.

La substance brute isolée est insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, l'acétate d'éthyle ou l'acide acétique, partiellement solu-

Source : MNHN, Paris

ble dans l'alcool propylique et complètement soluble dans l'eau ou les acides dilués.

Dans l'acide chlorhydrique, le chlorure de bougainvillédine purifié donne une solution pourpre foncé devenant rouge vif par neutralisation ; si l'on ajoute une base, la couleur passe au bleu, au violet, puis au jaune.

Le spectre d'absorption dans le visible fut déterminé avec une solution de 1.636 mg dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique méthyl-alcoolique à 0,05 p. 100 dans une cellule de 2 cm. La courbe ressemble à celle de la bétanine brute et à celle du pigment d'*Atriplex hortensis*.

Enfin, AINLEY et ROBINSON (1937) ont signalé dans *Celosia plumosa* un pigment qui, par certaines propriétés, se rapprocherait de la bétanine.

⁂

AINLEY (A. D.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 446-449 (1937).
ARONOFF (S.). — *J. Organic Chemistry*, 5, 561 (1940).
ASAHINA (T.). — *Acta Phytochim. Japan*, 7, 187-90 (1933).
ASAHINA (T.) et YOKOYAMA (K.). — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 10, 135-8 (1935).
BECK (G.). — *Microchim. Acta*, 2, 237 (1937).
CAPPELLETTI (C.). — *Atti Soc. Ital. Progresso Sci.*, (2), 19, 314 (1931).
DHÉRÉ (C.). — *Boissiera* (suppl. de *Candollea*) n° 7, 423-36 (1944).
FUJISE (S.) et NAGASAKI (A.). — *Ber.*, 69, 1893 (1936).
FUJISE (S.) et SASAKI (H.). — *Ber.*, 71, 341-44 (1938).
GERTZ (O.). — *Akademisk Afhandling, Lund*, 410 p., (1906) (in *Wheldale-Onslow*, p. 220).
GRAFE (V.). — *Sitz. ber. Akad. Wiss.*, Wien, 115, 975-993 (1906) ; 120, 765-807 (1911).
GRINSBAUMOWNA (R.) et MARCHLEWSKI (L.). — *Bull. intern. Acad. polon. Sci.*, Classe Sciences math. nat., 60-71 (1937).
HARVEY (E. M.). — *Plant Physiol.*, 11, 463-5 (1936).
HATTORI (S.). — *Ber.*, 72, 1914-17 (1939).
HATTORI (S.). — *Acta Phytochim. Japan*, 4, 41-61, 63-75 (1928) ; 5, 219-237 (1931) ; 6, 131-154 (1932) ; *J. Pharm. Soc. Japan*, 55, 1330-1 (1935).
HAYASHI (K.). — *Acta Phytochim. Japan*, 7, 117-141, 143-168 (1933) ; 8, 65-105 (1934) ; 8, 179-206 (1935) ; 9, 1-24 (1936).
KARRER (P.). — *Traité de Chimie Organique*, XVIII, p. 457. Masson, édit. Paris (1945).
KARRER (P.), YEN (Y.) et REICHSTEIN (J.). — *Helv. Chim. Acta*, 13, 1308 (1930).
KLEIN (G.). — *Handbuch der Pflanzenanalyse*, III, 851-941 et 942-988. Springer édit., Wien (1932).
KOCSIS (E. A.) et ZADOR (G.). — *Z. anal. Chem.*, 124, 42 (1942).
KOZLOWSKI (A.). — *Science*, 83, 465 (1936).
LAJOS (S.) et GERENDAS (M.). — *Biochem. Z.*, 291, 229-236 (1937).
MAHAL (H. S.) et VENKATARAMAN (K.). — *Current Sci. India*, 6, 450 (1938).
MATULA (V. H.) et MACECK (C. B.). — *Chem. Obzor*, II, 83-4 (1936).
MÜLLER (H). — *J. Chem. Soc.*, 107, 872 (1915).
NEELAKANTAM (K.) et RAMACHANDRA ROW (L.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 14, 307 (1941).
PEW (J. C.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3031 (1948).
POPESCU (I. G.). — *Bull. Soc. rounaine phys.*, 36, 83 (1934).
PRICE (J. R.) et ROBINSON (R). — *J. Chem. Soc.*, 449-54 (1937).

Source : MNHN, Paris

PUCHER (G. W.), CURTIS (C. L.) et VICKERY (H.). — *J. Biol. Chem.*, 123, 71 (1938).
PULLEY (G. N.). — *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 360 (1936).
RANGASWAMI (S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 12, 357 (1940).
RAO (P. S.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 14, 35-6 (1941).
RAO (P. S.), REDDY (P. P.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 12, 495-7 (1940).
RAO (P. S.) et SESHADRI (T. R.). — *Current Sci. India*, 8, 255 (1939).
ROACH (W. A.). — *East Malling Research Sta. Ann. Rept.*, 1931-4 (1932).
SCHANTL (E.). — *Mikrochemie*, 2, 174 (1924).
SCHRAUFSTÄTTER (E). — *Experientia*, 4, 192-3 (1948).
SHAH (R. C.), MEHTA (C. R.) et WHEELER (T. S.). — *J. Chem. Soc.*, 1355-59 (1938).
SHIBATA (Y.) et KIMOTSUKI (K.). — *Acta Phytochim. Japan*, I, 91-104 (1923).
SKARZYNSKI (B.). — *Biochem. Z.*, 301, 150-70 (1939).
SMITH (E. P.). — *Protoplasma*, 18, 112-135 (1933).
SOSA (A.) et SANNIÉ (C.) — *C. R. Acad. Sci.*, 223, 45-7 (1946) ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 36-42 (1949).
TASAKI (T.). — *Acta Phytochim. Japan*, 2, 119-128, 129-137 (1925) ; 3, 1-19 (1927).
VENTAKARAMAN (K.) et BHARADWAJ (G.). — *Current Sci. India*, 2, 50-1 (1933).
VETCHINKIN (A. R.). — *Sapiski Saratov.*, n° 7, 136-68 (1940).
WHELDALE-ONSLOW (M.). — *The Anthocyanin pigments of plants*, 2e éd. (1925), Cambridge University Press.
WILLSTÄTER (R.) et MALLISON (H.). — *Ann.*, 408, 27 et 147 (1915).
WILSON (C. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2303-6 (1939).



Source : MNHN, Paris

## TESTS D'IDENTIFICATION.

### A. — Méthodes microchimiques.

Quelques méthodes microchimiques ont été préconisées pour déceler dans les cellules végétales les composés flavoniques et anthocyaniques. KLEIN a particulièrement étudié ces méthodes et il a pu, dans certains cas, localiser et caractériser ces pigments grâce à des procédés simples et rapides.

Il était intéressant de pouvoir suivre les changements qualitatifs et quantitatifs qui s'opérent dans la plante pendant sa maturation. La diminution des composés flavoniques au profit des anthocyannes serait considérée, par certains, comme un argument en faveur de la théorie de la formation des anthocyanols à partir des flavonols. D'autre part, ces examens ont permis d'établir que la coexistence des tanins et des composés flavoniques est fréquente, mais qu'aucune modification quantitative ne permet de penser que ces derniers sont issus des tanins.

L'identification des pigments anthocyaniques est basée sur l'action de différentes substances vis-à-vis de ces composés. Tout d'abord, les acides et les alcalis donnent des colorations caractéristiques. En présence de vapeurs d'acide acétique, les coupes se colorent en rouge. Par les vapeurs d'ammoniaque, on a un virage au violet et au bleu, puis au vert. Si l'on traite directement par les alcalis, la coloration est verte, dûe au mélange de bleu (anthocyannes) et de vert (flavones).

L'alcool à 90°, l'acétate de plomb à 1 p. 100 ou la solution d'un sel d'aluminium donnent une coloration rouge, puis rapidement violette ou bleue avec précipité.

Si l'on touche la coupe avec une solution jaune de nicotine, les anthocyannes se colorent en bleu, violet ou vert.

Enfin, des organes riches en anthocyannes, tels que des fleurs de *Pelargonium*, *Dahlia*, Rose, ou des fruits de *Mahonia*, recouverts avec de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique qu'on laisse évaporer très lentement sous cloche, provoquent la formation, autour du couvre-objet, d'aiguilles ou d'auras rouges du sel d'oxonium.

Il est à remarquer que, dans quelques fleurs et feuilles (*Pelargonium*, *Begonia*), on trouve des anthocyannes qui sont naturellement sous forme de cristaux.

Pour caractériser les flavones, KLEIN humecte la plante séche avec un peu de méthanol, d'étbanol ou d'acide acétique. Sur la lame du microscope, on dépose quelques gouttes d'acide chlorhydrique fumant. Un anneau de verre de 4 à 6 cm de haut, placé au-dessus, servira à recueillir le produit sublimé. La coupe à examiner, contenue dans un verre de montre, est posée au-dessus de l'anneau. Au bout d'un quart

Source : MNHN, Paris

d'heure ou d'une demi-heure à 40°, on obtient des aiguilles jaune vif. Si la coupe est trop foncée, on peut l'éclaircir avec du chlorat hydraté. Il se fait une cristaltisation des flavones sous forme de chlorures. Les aglycones, aussi bien que les glucosides, peuvent être décelés de cette façon. Les cristaux obtenus sont solubles dans la soude caustique à 1 p. 100.

Niethammer (1931) a identifié l'hespéridine dans le citron et l'orange sous forme de cristaux caractéristiques, décelés par sublimation sous pression réduite et microchimiquement.

De même, à partir de l'écorce de grape-fruit, Keenan (1946) a provoqué la formation de cristaux de naringine, après décomposition du fruit par *Aspergillus niger*. Les cristaux enlevés avec une aiguille, posés sur lame et séchés à la température ordinaire apparaissent, au microscope en nicols croisés, comme des bâtonnets étroits et des aiguilles avec tous les caractères optiques des cristaux de la naringine isolée du grape-fruit et des oranges de Californie.

C'est encore Keenan (1948) qui a étudié l'aspect caractéristique des cristaux de rutine, de quercitrine et de quercétine. En lumière ordinaire, au microscope, la rutine montre des bâtonnets jaune citron. Cristallisée à partir de l'alcool, elle a l'aspect de baguettes plus grosses avec une molécule de solvant de cristallisation. La quercitrine apparaît sous forme de plaquettes minces, jaune-orange, avec des reflets brillants. Enfin les petites grappes jaunes de cristaux en forme de fuseaux de la quercétine sont très caractéristiques.

Par action des alcalis, les flavones donnent un jaunissement très net. Combes les caractérise par la couleur jaune des précipités obtenus avec l'acétate de plomb. Enfin, Guillermond et Gautheret (1933) ont également mis au point des réactions permettant de déceler les flavones dans les vacuoles, ou dans les extraits de la plante.

*L'ion* $Fe^{+++}$ donne une coloration gris vert ou brun clair dans la vacuole, brun noir dans l'extrait.

Le *nitrate d'argent* provoque la formation de petites particules d'argent réduit, plus abondantes avec le nitrate d'argent ammoniacal, dans la vacuole, et l'extrait se colore en gris brun.

*Chloromolybdate d'ammonium* : la vacuole et l'extrait prennent une coloration jaune pâle. Même réaction avec l'acéto-tungstate de sodium.

Le *bichromate de potassium* et l'*anhydride chromique* donnent une coloration brun très pâle, difficilement appréciable dans l'extrait.

Par le *ferrocyanure de potassium* et *l'ammoniaque*, la vacuole et l'extrait se colorent en brun rougeâtre très pâle.

Les alcaloïdes ne donnent pas de précipitation.

Les colorants vitaux, bleu de crésyl, de toluidine, de méthylène et de Nil, virent au bleu vert, et le rouge neutre au rouge framboise, en même temps qu'apparaissent dans la vacuole des précipités colorés colloïdaux. Dans l'extrait se font les mêmes virages, mais sans précipités.

Source : MNHN, Paris

Les coupes fixées par la méthode de REGAUD (bichromate de potassium + formol) montrent des vacuoles incolores, car il y a destruction des composés oxyflavoniques.

Ces réactions sont intéressantes, mais elles ne permettent pas de différencier nettement les pigments flavoniques des tanins; or la coexistence de ces deux groupes est fréquente dans les cellules. Dans ce cas, seules les méthodes de KLEIN à l'acide chlorhydrique et celle de COMBES à l'acétate de plomb permettent de caractériser les composés flavoniques.

Il est bien évident que les tests histochimiques que nous venons de passer en revue n'ont qu'une valeur d'indication. Ils permettent seulement de soupçonner l'existence d'anthocyannes ou de flavones. Lorsque ces pigments sont mélangés dans le même organe, les tests sont insuffisants pour les différencier. Il en est de même, à plus forte raison, lorsque d'autres constituants tels que les tanins viennent compliquer les réactions. Il est donc toujours nécessaire de les considérer uniquement comme des réactions d'orientation, et de les compléter par des tests de reconnaissance chimiques, plus précis et plus spécifiques.

***

GUILLERMOND (A.) et GAUTHERET (R.). — *C. R. Acad. Sci.*, 196, 369-71 (1933).
KEENAN (G. L.) — *Science*, 104, 211 (1946) ; *J. Am. Pharm. Soc.*, Sci. Ed., 37, 479 (1948).
KLEIN (G.). — Handbuch der Pflanzenanalyse, III, 851-941, 942-988, Springer édit., Wien (1932).
NIETHAMMER (A.). — *Z. Untersuch. Lebensm.*, 61, 217-21 (1931).

Source : MNHN, Paris

## TESTS D'IDENTIFICATION.

### B. — Analyse chimique.

En dehors des essais microchimiques, on se trouve souvent amené, au cours de l'analyse d'une plante, à identifier les différents types de pigments isolés par extraction à l'aide de divers solvants. Une telle analyse qualitative permet, non seulement de savoir en présence de quel groupe de pigments on se trouve, mais aussi de préciser s'ils sont à l'état de glucosides. Elle apporte aussi de précieux renseignements sur l'origine probable des pigments anthocyaniques, à partir d'une flavone ou d'un leuco-anthocyanoside.

Bien qu'il n'existe pas de méthode parfaite qui permette de résoudre ce problème d'une manière sûre, on dispose cependant d'un certain nombre de réactions d'orientation fort utiles. Elles ont été étudiées en particulier par BANCROFT et RUTZLER (1938) ; voici la technique qu'ils préconisent, soit sur des feuilles fraîches broyées, soit avec des feuilles sèches.

Les feuilles sont traitées par une solution d'acide formique, de 2 à 10 p. 100. Si aucune coloration rose ou rouge ne se produit dans l'extrait à froid, au bout de six à vingt-quatre heures, on extrait ensuite à l'eau bouillante. La solution peut être incolore, jaune pâle, rose ou rouge.

Si elle est incolore ou jaune pâle, il n'y a ni anthocyanosides, ni anthocyanols. En présence de flavones, l'addition d'ammoniaque ou de soude caustique aqueuse fonce la coloration jaune.

Dans quelques cas, avec les feuilles jaunes d'automne, l'acide formique est jaune et la couleur ne fonce presque pas par l'ammoniaque. Si l'on ajoute assez d'éther pour avoir une deuxième couche liquide, la couleur jaune diffuse dans la couche éthérée et parfois y passe totalement ; ceci indique qu'il y a certainement des flavones, au moins à l'état de traces. La couleur jaune est dûe surtout à ce que TSWETT appelle « les pigments jaunes solubles dans l'eau et de constitution inconnue », qui n'ont pas encore été différenciés.

Une coloration rose ou rouge de l'acide formique indique la présence d'anthocyanosides, d'anthocyanols ou des deux, accompagnés ou non de flavones. Lorsque la solution obtenue par l'extraction à froid est incolore et celle provenant de l'extraction à chaud, rose rouge ou rouge brunâtre, c'est que tous les pigments roses ou rouges étaient dans la feuille à l'état de leucoanthocyanosides. Dans ce cas, il est préférable de chauffer les feuilles broyées au bain-marie dans une solution d'acide sulfurique à 5-10 p. 100. Les acides forts provoquent une hydrolyse rapide et il suffit de chauffer un quart d'heure pour avoir une réaction évidente. Dans le doute, on peut ajouter de l'alcool

Source : MNHN, Paris

butylique à la solution refroidie ; le pigment rouge se concentre dans la couche d'alcool et devient très visible.

La présence d'anthocyanosides et d'anthocyanols dans la solution rose d'acide formique est décelée en ajoutant de l'alcool iso-amylique qu'on dilue progressivement avec de l'eau. Si toute la couleur rose passe dans l'alcool, les pigments sont des anthocyanols et non des anthocyanosides. Le fait est rare mais peut se produire lorsqu'on a provoqué la rupture des leucoanthocyanosides. Une coloration rose ne passant pas dans l'alcool indique la présence d'anthocyanosides. Si les deux couches deviennent roses, on peut continuer l'extraction avec l'alcool isoamylique jusqu'à ce qu'une des couches devienne incolore.

Lorsque des flavones coexistent avec des anthocyanosides, il faut agiter la solution d'acide formique rose avec de l'éther. On sépare la couche éthérée pratiquement incolore et on neutralise la solution aqueuse par de l'ammoniaque ou de la soude caustique. Les flavones sont caractérisées par l'apparition d'une couleur jaune dans la couche aqueuse. Dans cette expérience, les anthocyanols ne donnent aucune coloration et les leuco-anthocyanosides ne sont pas extraits par la couche éthérée. Si la couche éthérée est jaune, mais avec une très légère diffusion de la couleur dans la couche aqueuse lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque ou de la soude, c'est que les pigments de TSWETT accompagnent les flavones.

On peut, lorsque le test de l'alcool amylique est négatif pour les anthocyanols, séparer la couche d'alcool et y déceler les flavones par l'ammoniaque ou la soude ; les anthocyanols troublent cette réaction.

L'intérêt que voient BANCROFT et RUTZLER à l'identification des anthocyanols est double. D'une part, au laboratoire, on peut accidentellement transformer des anthocyanosides en anthocyanols. D'autre part, bien qu'il semble que les anthocyanols soient rarement trouvés dans les plantes, ils existent peut-être plus souvent qu'on ne le pense dans les feuilles d'automne dont la couleur rouge est dûe à la décomposition des leuco-anthocyanosides.

Lorsque la question de l'origine des pigments anthocyaniques aura été éclaircie, et lorsqu'on pourra affirmer que, dans telle ou telle plante, le pigment a été formé soit à partir d'une flavone, soit à partir d'un leuco-anthocyanoside, soit par un autre processus qui nous est encore inconnu, les méthodes d'investigation employées par les auteurs que nous venons de citer auront sans doute un champ d'application très étendu et demanderont à être complétées.

BANCROFT et RUTZLER ont décrit dans le même mémoire une méthode simplifiée qui permet très rapidement et simplement une analyse succincte des pigments des feuilles. Quelques feuilles (tout au plus cinq ou six) sont extraites à l'alcool méthylique qui épuise à peu près tous les constituants intéressants. On prépare un mélange à volumes égaux d'éther et d'eau et l'on y ajoute une partie de l'extrait méthylalcoolique. Une couleur verte dans la couche éthérée provient de la chlorophylle, couleur verte qui disparaît graduellement par addition d'acide chlorhydrique, plus lentement après addition d'ammonia-

Source : MNHN, Paris

que. Au mélange éther-eau contenant l'extrait méthylalcoolique, on ajoute une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ; il est préférable de ne pas conclure en ce qui concerne la présence de pigments jaunes avant que la chlorophylle ait disparu complètement.

Une couleur rose dans la couche aqueuse indique la présence d'anthocyanols ou d'anthocyanosides. La couche éthérée est séparée et additionnée d'une solution aqueuse d'ammoniaque. L'apparition d'une couleur jaune dans cette solution aqueuse montre la présence de flavones, tandis qu'une solution jaune apparaissant principalement ou uniquement dans la couche éthérée est l'indice des pigments jaunes dits « hydrosolubles ».

La couche éthérée est séparée, on y ajoute de l'heptane, évapore l'éther et ajoute de l'alcool méthylique à 90-95 p. 100. La coloration jaune de l'heptane est dûe aux caroténes et celle de la couche alcoolique à la xanthophylle ; une erreur possible peut provenir de la présence des pigments jaunes hydrosolubles.

Des résultats positifs avec cette technique sont valables, mais des résultats négatifs peuvent entraîner un doute. Il faut éviter un trop grand excès d'alcool méthylique, mais il en faut suffisamment, sinon l'on risque des erreurs par défaut.

Bancroft et Rutzler ont aussi préconisé l'emploi du courant électrique pour différencier les flavones et les leucoanthocyanosides. Les feuilles vertes sont humectées d'acide sulfurique dilué, puis on fait passer le courant, avec une anode de platine et une cathode de mercure ; s'il y a des flavones ou des flavonols, il se fait une coloration rouge à la cathode par réduction ; dans le cas de leuco-anthocyanosides le rouge apparaît à l'anode. Pour mieux observer la coloration rouge à la cathode, on lave le mercure à l'alcool butylique normal dans lequel la couleur se concentre.

Diverses réactions colorées ont été préconisées pour démontrer que des pigments isolés des plantes étaient de nature *flavonique ;* la plupart sont basées sur la présence, dans ces pigments, de fonctions phénoliques.

On a utilisé les colorations obtenues en présence d'alcalis forts, d'ammoniaque ou de carbonate de sodium, colorations le plus souvent jaunes, et la formation par l'acétate neutre et l'acétate basique de plomb de précipités colorés. Les réactions avec le perchlorure de fer alcoolique sont très souvent employées et donnent des renseignements intéressants.

L'une des plus générales et des plus sensibles de ces réactions est la réduction par l'amalgame de sodium et l'alcool (réaction de Bargellini) (1919) ou par le magnésium et l'acide chlorhydrique (réaction de Shinoda) (1928). La couleur obtenue dans ces deux tests varie du vert ou du brun au rouge brillant ou à diverses teintes de rose, et dépend du nombre de groupes OH ou $OCH_3$, mais ils ne permettent pas de distinguer les flavones des flavonols ou des flavanones.

La réaction de Bargellini consiste à traiter la flavone en solution dans l'alcool absolu par un peu d'amalgame de sodium. On obtient

Source : MNHN, Paris

des flocons de couleur verte, caractéristiques des flavones ayant trois groupes OH fixés au noyau benzopyrone en position 5-6-7 ou 6-7-8. Si les trois oxhydryles sont fixés sur le noyau benzénique adjacent, il se forme des flocons rouge-brunâtre.

La critique de cette réaction a été faite par MARINI-BETTOLO et BALLIO (1946). Ces auteurs ont montré que d'une part elle s'appliquait à certaines hydroxyflavones contenant des groupes OH situés dans des positions autres que celles considérées comme nécessaires, d'autre part que certains hydroxyflavones et hydroxyflavonols donnaient des couleurs différentes de la couleur verte caractéristique.

C'est ainsi que la 4'-6-7-8 tétrahydroxyflavone et les 6-7-8 trihydroxy et 4'-6-7-8 tétrahydroxyflavonols donnent avec le test de BARGELLINI une coloration brune, tandis que le 3'-4' 5'-7 tétrahydroxyflavonol donne une coloration verte.

La réaction de SHINODA, considérée comme spécifique des hydroxyflavones et des hydroxyflavonols, est aussi donnée par les méthoxyflavones, les méthoxyflavonols et les méthoxyflavanones. Traités en solution alcoolique par le magnésium et l'acide chlorhydrique, en présence ou non de mercure, les composés ayant des groupes OH ou $OCH_3$ dans le noyau benzénique latéral donnent une coloration rouge ou rose violacé, tandis que les dérivés substitués par des groupes non oxygénés donnent seulement une coloration jaune. Ainsi, pour sept dérivés flavanoniques étudiés, comprenant la sakuranétine et l'éther méthylique de l'hespérétine, tous, sauf les flavanones non substituées et la 5-7-diméthoxyflavanone, donnent des colorations plus ou moins fortement rougeâtres ou bleu violacé. Aucune des chalcones synthétiques examinées ne donne de coloration.

ASAHINA et INUBUSE (1928) ont établi que la formation de sels de flavylium rouges par réduction est une propriété caractéristique des hydroxy et méthoyflavanones et que l'on peut distinguer entre elles assez nettement les flavones, les flavonols et les flavanones par leur comportement au cours de la réduction. Les hydroxyflavonols donnent des sels de flavylium rouges seulement avec le magnésium et l'acide chlorhydrique, les hydroxyflavones seulement avec l'amalgame de sodium et les hydroxyflavanones avec les agents réducteurs aussi bien acides qu'alcalins.

Mais on ne peut accorder une valeur absolue à cette réaction ; en effet, si elle est positive pour quelques hydroxyflavones et hydroxyflavanones, elle est négative pour quelques hydroxyflavonols. D'autre part, elle produit souvent des colorations bleues ou vertes et non rouges. Ainsi on obtient une coloration brun-vert avec la 4'-6-7 trihydroxyflavone, brun-orange avec la 4'-5-6-7 tétrahydroxyflavone, bleu-vert avec la 4'-6-7 triméthoxyflavone, verte puis bleue avec la 4'-6-7-8 tétraméthoxyflavone. Parmi les flavanones, on observe une coloration bleue avec la 4'-6-7 triméthoxy, rouge puis bleue avec la 4'-6-7-8 tétraméthoxy, bleue pour la 3'-4'-6-7-8 pentaméthoxy. Avec les flavonols, on a les couleurs suivantes : bleu avec le 6-7 diméthoxy 3'-4' méthylènedioxy, rouge avec les 3'-4'-7 et 4'-7-8 triméthoxy, et rouge magenta

Source : MNHN, Paris

avec le 4'-7-8 triméthoxy hydroflavonol (MARINI-BETTOLO et BALLIO, 1946).

Ces réactions ne peuvent donc servir à identifier sûrement chacun de ces dérivés, mais elles permettent d'y reconnaître la présence d'un noyau phénylchromone. Elles ont fait l'objet d'une étude récente de BALLIO et POCCHIARI (1949) qui en ont recherché la validité pour de nombreuses isoflavones qu'ils ont synthétisées.

Les tests relatifs aux chalcones sont beaucoup plus précis. MARINI-BETTOLO et BALLIO (1946) ont montré qu'en dissolvant 5 à 10 mg de chalcone dans 5 cm³ de tétrachlorure de carbone anhydre, puis en ajoutant 1 cm³ d'une solution à 2 p. 100 de pentachlorure d'antimoine dans le tétrachlorure de carbone anhydre, on obtenait des colorations variant du jaune au rouge ou au violet avec formation d'un précipité dont la couleur est très différente de celle obtenue avec les flavones, les flavanones et les flavonols. Ce test, très sensible, permet ainsi de distinguer les chalcones des pigments flavoniques et de s'assurer de la pureté de ces dérivés, lorsqu'ils sont obtenus par synthèse à partir des hydroxychalcones correspondantes, qu'il est très difficile d'éliminer même en répétant les cristallisations.

Les étapes de la réduction des flavones ont été suivies à l'électrode à goutte de mercure (ENGELKEMEIR, GEISSMAN, CROWELL et FRIESS, 1947) ; on peut ainsi établir une relation entre le potentiel de réduction aux différents pH et la structure de ces composés.

L'analyse polarographique est surtout utile pour étudier les mélanges de chalcones et de flavanones. SCHRAUFSTÄTTER (1948) a établi qu'en solution neutre ou acide les chalcones ont deux potentiels de réduction, tandis que les flavanones n'en ont qu'un ; on peut ainsi déterminer la 2'-hydroxychalcone à côté de flavanone, ou suivre la vitesse de formation d'une chalcone à partir d'une aldéhyde ou d'une cétone.

L'action de l'eau oxygénée en milieu sodique, puis d'une solution aqueuse de soude et d'une acidification consécutive, a permis à TAUBER et LAUFER (1943) de définir les réactions successives données par divers pigments anthocyaniques et flavoniques, passant du jaune ou du violet au jaune brun ou au vert, puis au rouge. Les composés phénoliques ayant des groupes oxhydryles en 3 et 5 donnent rapidement des réactions colorées à la température ordinaire avec l'eau oxygénée à 3 p. 100 et la soude 0,2 N.

Parmi les autres réactions colorées proposées pour la détection des groupes oxhydryles en ortho ou en para les uns par rapport aux autres, signalons les produits colorés en violet foncé, considérés comme des sels de quinones, obtenus en traitant à froid les flavones et les flavonols partiellement méthylés avec deux oxhydryles en para ou ortho, en solution alcalinisée par le carbonate de sodium, par l'orthodinitrobenzène (BOSE, 1933). La réaction est encore sensible pour l'hydroquinone et le pyrocatéchol à 12 γ par cm³.

On peut aussi utiliser la réaction indiquée par QUASTEL (1931) pour les orthodiphénols ; obtention d'une coloration brun rouge en

Source : MNHN, Paris

ajoutant à 2 cm³ d'une solution aqueuse d'un orthodiphénol, 0,5 cm³ d'acide acétique et 1 cm³ d'une solution de molybdate d'ammonium à 14 p. 100.

Ces mêmes orthodiphénols sont aisément oxydés par les sels de cobaltipentammine (chloro pentammine cobaltichlorure) en donnant des précipités avec changement de coloration. Ainsi SHIBATA et HATTORI (1930) ont montré que la baïcaline est un 7-glycuronide de la baïcaléine, les positions 5 et 6 étant libres. On obtient avec ce glycuronide une coloration verte avec le perchlorure de fer, comme avec les 5-6 dihydroxyflavones, et il ne fournit qu'un dérivé monométhylé donnant une coloration brun violet avec le perchlorure de fer, ce qui montre que l'oxhydryle en 5 est libre.

Le test de WILSON (1939) est très spécifique pour les 5-hydroxy et 5-méthoxyflavones et flavonols, ainsi que pour les o-hydroxy et méthoxychalcones (RANGASWAMI et SESHADRI, 1942). On peut le réaliser en évaporant à sec une solution de flavone, d'acide borique et d'acide citrique dans l'acétone. WEATHERBY et CHENG (1943) opèrent de la manière suivante : des prélèvements secs des plantes sont extraits par l'alcool méthylique, le solvant évaporé, les substances gênantes enlevées par extraction au chloroforme, et le résidu repris par l'acétone. Un volume connu de cet extrait est mélangé avec un réactif composé de volumes égaux d'une solution acétonique d'acide citrique à 10 p. 100 et d'une solution d'acide borique à saturation dans l'acétone. La couleur jaune qui se produit peut être comparée avec un témoin de quercétine et permet une estimation quantitative (WILSON, WEATHERBY et BOCK, 1942).

Cette réaction a été étudiée en détail par TAUBÖCK (1942). Tous les acides bibasiques donnent des couleurs jaunes fluorescentes ; avec l'acide oxalique, on obtient un pigment fortement jaune, soluble dans l'éther, fluorescent en jaune vert à grande dilution ; en répétant l'évaporation, il se forme un pigment jaune orangé plus stable, insoluble dans l'éther, non fluorescent. La couleur est moins intense lorsque la chaîne carbonée s'allonge. Les isoflavones et les flavanones ne donnent aucune réaction. Les anthocyanosides et les anthocyanols et certains autres produits naturels donnent une réaction, mais le produit n'est pas fluorescent. La sensibilité de la réaction de fluorescence permet de déceler jusqu'à 0,01 $\gamma$ de flavonol.

La plupart des flavones et des flavonols précipitent soit par l'acétate neutre, soit par l'acétate basique de plomb. Le premier de ces réactifs forme, en général, un précipité rouge orangé ou jaune rougeâtre avec les flavonols, tandis que le second produit un précipité jaune avec les flavones. Les flavanones et les isoflavones ne donnent en général pas de précipité, sauf la butine, l'hespérétine et la génistéine. On peut ainsi, dans une certaine mesure, distinguer entre les flavones et les flavonols par la couleur du précipité obtenu.

En solution alcaline tamponnée, on observe un changement de teinte des flavonols ; la coloration jaune s'accentue. SOSA (1947) a obtenu des colorations spécifiques avec la potasse méthylique N/100

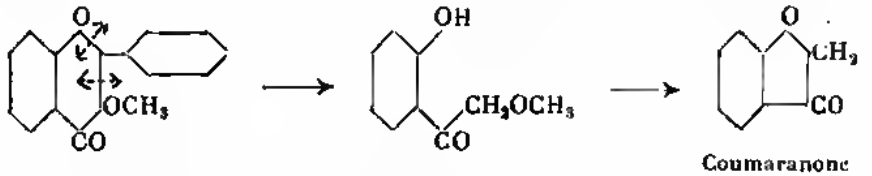
Source : MNHN, Paris

pour certains dérivés flavoniques : équisporol, quercétol, flavonols A et B d'*Arbutus Unedo*. TAUBER et LAUFER (1943) ont préconisé l'emploi de l'eau oxygénée avant l'action des alcalis. On observe des colorations variables suivant la nature du pigment.

Voici comment ces auteurs opèrent pour les anthocyanosides ; 2,5 mg de pigment dissous dans 0,5 cm³ d'alcool éthylique à 50 p. 100 sont additionnés de 0,3 cm³ d'eau oxygénée à 3 p. 100. Le mélange est agité une minute. En ajoutant 0,3 cm³ de soude 0,2 N, la couleur vire au violet rouge et, si l'on ajoute 0,5 cm³ d'acide sulfurique 0,2 N, la solution devient rouge. Le pigment rouge est relativement stable en solution acide. Dans les mêmes conditions, les flavones donnent des colorations jaunes ou orangées. D'après les auteurs, seuls les phénols possédant des oxhydryles en position 3 et 5 donnent cette réaction, qui serait ainsi caractéristique des composés phénoliques ayant des oxhydryles en 3 et 5.

Pour identifier les flavonols et les distinguer des flavones, BALAKRISHNA, RAO et SESHADRI (1949) ont utilisé la présence, dans les produits de scission cétoniques des flavonols après méthylation complète, d'un groupe CO—$OCH_3$.

Après méthylation complète de la flavone (ou du flavonol), on décompose l'éther formé par les alcalis (voir p. 29) et l'on cyclise le produit cétonique de scission qui résulte de cette attaque par chauffage avec l'acide bromhydrique aqueux. Les flavonols, grâce à leur groupe ω—$OCH_3$, donnent une coumaranone, tandis que les flavones ne donnent que des résines. Le schéma est le suivant :




Coumaranone + $CH_3OH$

On peut comparer la coumaranone formée à des échantillons authentiques ou la transformer, par condensation acide avec l'aldéhyde benzoïque, en dérivé benzylidénique que l'on peut identifier.

PERKIN (1913) a montré que la gossypétine, agitée à froid avec une solution alcoolique de p. benzoquinone, produit une coloration intense brun-rouge, puis au bout de quelques instants des cristaux se séparent. On chauffe à 50° jusqu'à ce qu'une masse semi-solide de couleur rouge ou marron terne se dépose ; c'est la gossypétone, dissoute par les alcalis dilués avec une coloration bleu pur, devenant rouge par acidification en solution très diluée.

Cette réaction est donnée par les flavones possédant des oxhydryles en para, donc en 5-8, comme la gossypétine, l'herbacétine, etc...

PFEIFFER et ses collaborateurs (1913) ont établi que les dérivés ayant un oxhydryle en ortho par rapport à un groupe carbonyle forment avec le tétrachlorure d'étain des produits de substitution, tandis

Source : MNHN, Paris

que si l'oxhydryle est dans une autre position, il se forme des sels doubles, dont le rapport Sn/Cl n'est pas le même ; cette réaction peut être utile pour préciser la position d'un oxyhydryle dans le noyau benzopyrone.

Blaschko (1944) indique pour les anthocyanosides une réaction colorée avec le molybdate d'ammonium. Elle n'est positive que s'il y a plusieurs groupes OH libres en position ortho ; telles la cyanidine, la delphinidine, la pétunidine. On fait une solution de l'anthocyanoside dans l'acide chlorhydrique à 1 p. 100 et l'on observe les changements de couleur qui sont spécifiques du pigment examiné. La réaction est négative quand il existe un seul OH sur le noyau latéral et aussi lorsque, sur deux oxhydryles en ortho, l'un est méthoxylé. Le molybdate d'ammonium a été utilisé par Rae (1949) pour le dosage cotorimétrique de la rutine. A 5 cm³ de solution de rutine, on ajoute 2 cm³ d'une solution à 10 p. 100 de molybdate d'ammonium, et de l'eau pour compléter à 100 cm³. La couleur jaune citron obtenue est proportionnelle à la quantité de rutine présente. Pour une estimation qualitative, Rae emploie le nitrite de sodium, qui donne avec la rutine une coloration brun rouge.

Rao et Seshadri (1949) ont proposé, pour caractériser les éthers des flavanones, l'acide nitrique concentré ; il se fait des couleurs bleues ou vertes caractéristiques.

Enfin, les expériences de méthylation, soit par le diazométhane, soit par l'iodure de méthyle et le carbonate de potassium ou le sulfate diméthylique et les alcalis, sont très souvent utilisés. L'oxhydryle en 5 est en effet beaucoup moins actif et résiste à la méthylation. Mais on ne peut se baser entièrement sur ces résultats ; certains composés ayant un oxhydryle en 5 sont complètement méthylés, tandis que quelques flavonols ayant des OH en 5-7-8, comme l'herbacétine et la gossypétine, résistent à la méthylation.

Ce n'est donc qu'en multipliant les réactions, en les confrontant les unes avec les autres, et par comparaison avec des produits connus que l'on peut préciser la position des groupes OH des composés flavoniques.

L'analyse spectrophotométrique a donné de bons résultats pour la détermination de la rutine dans diverses préparations (Porter, Brice, Copley et Couch, 1947). On arrive même à déterminer les proportions de rutine et de quercétine présentes par l'étude de leurs courbes d'absorption.

### Anthocyanols et anthocyanosides.

L'identification des anthocyanols et des anthocyanosides n'est pas moins délicate que celle des pigments flavoniques. Elle est cependant nécessaire pour résoudre les problèmes de biochimie et de génétique concernant leur origine et leurs fonctions. Aussi M. Robinson et R. Robinson (1931-1932) ont-ils essayé de mettre au point une série de tests pouvant être appliqués à de petites quantités de plantes fraîches.

Source : MNHN, Paris

L'extraction des fleurs se fait par l'acide chlorhydrique froid à 1 p. 100, et mieux avec des fleurs fraîches et en traitant les solutions le plus rapidement possible après leur préparation.

Si la couleur des fleurs et des fruits n'apporte pas d'indications précises, à cause de la présence de co-pigments qui la modifie parfois notablement, celle obtenue au point d'ébullition de la solution chlorhydrique est plus sûre ; ainsi la coloration de cette solution varie du rouge orangé au bleu rouge en allant de la pélargonidine à la pæonidine, à la cyanidine, à la malvidine et à la delphinidine. Les complexes avec le co-pigment sont dissociés à une température élevée ou par l'action des solvants.

Les essais sont basés sur les colorations observées en présence d'alcalis et avec le perchlorure de fer, et sur l'emploi des coefficients de distribution entre solvants non miscibles, mis au point par SCHUDEL (1918) dans le laboratoire de WILLSTÄTER pour la séparation des anthocyanols et de leurs mono et diglucosides. Il est important, pour une interprétation correcte, de procéder le plus souvent par comparaison avec des échantillons d'anthocyanols et d'anthocyanosides purs, naturels ou synthétiques. Le test de couleur pris comme standard est une solution diluée de chlorure de cyanine, allant du rouge orangé au bleu rouge.

On examine tout d'abord la solution originelle ; si la couleur est orangée, on en dilue une petite partie avec de l'alcool. Une partie de la solution est agitée avec de l'alcool amylique pour déterminer le nombre de distribution ; si ce dernier est élevé, pour certains anthocyanosides et les diglucosides, une seconde extraction doit être faite.

La solution est bouillie dans un tube à essai pour chasser l'air puis, alors qu'elle est encore chaude, on y ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de soude à 20 p. 100 jusqu'à ce que la couleur vire du vert au jaune ou au jaune brun.

Après quelques secondes d'ébullition, on additionne soigneusement la liqueur encore chaude d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que l'anthocyanoside vire, indiquant une acidification. On ajoute encore une goutte d'acide et, après 15 secondes, on détermine à nouveau le nombre de distribution. Il n'y a pas de changement dans le cas des monoglucosides, ce dont on s'assure par une deuxième extraction. On continue dans le cas des diglucosides complexes ; le nombre de distribution tombe jusqu'à zéro.

On note ensuite la couleur obtenue par addition d'acétate de sodium. On observe, pour les anthocyanosides purs, les couleurs suivantes : callistéphine, rouge violacé un peu brun sombre ; pélargonine, rouge bleuâtre brillant ; 3-glucosides de la pæonidine, comme la callistéphine mais plus brillant ; pæonine, rouge violet ; cyanine, violet ; mécocyanine (chrysanthémine), rouge violacé ; malvine, violet brillant ; oenine, violet sombre ; glucosides de la delphinidine, bleu violet ou bleu. La réaction est perturbée par diverses substances, comme le fer ou le tanin.

Dans le cas d'extraits tout à fait clairs, on peut essayer la réaction

Source : MNHN, Paris

au perchlorure de fer. Du carbonate de soude est ajouté peu à peu jusqu'à virage de la couleur au violet ou au bleu. On revient ensuite en milieu acide en ajoutant juste assez d'acide chlorhydrique pour un titre de 0,5 p. 100. Une goutte de perchlorure de fer neutre donne une teinte violet, remplaçant le rouge de l'anthocyanoside, et plus intense. Le violet doit être pur et exempt de vert ou de brun ; si une teinte rougeâtre persiste, la réaction est négative.

Ces mêmes auteurs ont préconisé une technique rapide pour l'identification des anthocyanols. Une purification préalable des anthocyanosides est parfois nécessaire, mais le plus souvent inutile. Une hydrolyse s'effectue, soit par ébullition pendant quelques minutes avec un acide, soit par action des alcalis, soit enfin en ajoutant à leur solution son volume d'acide chlorhydrique concentré et faisant bouillir 30 secondes, ou davantage si nécessaire. On extrait la solution à l'alcool amylique, la couche alcoolique est lavée à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique à 1 p. 100. On ajoute encore un peu d'acide chlorhydrique à 1 p. 100, puis du benzène.

La quantité de benzène nécessaire pour décolorer la couche supérieure donne déjà des indications sur la nature de l'anthocyanol en présence duquel on se trouve ; elle est par rapport au volume d'alcool amylique (un volume d'alcool amylique + trois volumes d'acide chlorhydrique à 0,5 p. 100), de trois à quatre volumes pour la delphinidine, de quatre à cinq volumes pour la pétunidine, de cinq à six pour la cyanidine et la malvidine, de huit à neuf volumes pour la pæonidine et de dix à onze volumes pour la pélargonidine.

On extrait ensuite la solution benzénique filtrée par l'alcool amylique, et on répète les opérations ci-dessus à plusieurs reprises, puis on lave finalement la solution aqueuse acide d'anthocyanol à plusieurs reprises par le benzène pour enlever l'alcool amylique.

On peut alors comparer la couleur de cette solution avec des témoins obtenus à partir d'anthocyanols connus, puis on y pratique les tests suivants :

— Une petite portion est extraite à l'alcool amylique et l'on ajoute de l'acétate de soude ; on note la couleur.

— On ajoute ensuite une goutte de perchlorure de fer et on agite doucement.

— Une portion de la solution (ne renfermant pas plus de 4 mg p. 100 $cm^3$) est agitée avec un égal volume d'un mélange de cyclohexanol (1 volume) et de toluène (5 volumes) (réactif de la cyanidine). On note la couleur. Il faut veiller à ce que toute trace d'alcools (éthylique, amylique ou autre) soit parfaitement éliminée et que la concentration en acide soit bien 1 p. 100. Une portion, contenant environ 3 à 4 mg d'anthocyanol pour 100 $cm^3$, est agitée à l'air et additionnée de la moitié de son volume de soude à 10 p. 100 (test d'oxydation) ; on traite ensuite immédiatement par l'acide chlorhydrique concentré et l'alcool amylique.

— Enfin une portion est agitée avec une solution d'acide picrique à 5 p. 100 dans un mélange d'éther éthyl-amylique (1 volume) et

Source : MNHN, Paris

d'anisol (4 volumes) (réactif de la delphinidine). Comme ce mélange ne peut être récupéré par distillation, on utilisera le réfractomètre pour s'en servir de nouveau et connaître sa concentration en anisol et éther.

Voici les résultats obtenus pour les principaux anthocyanols et anthocyanosides :

*Pélargonidine.* Acétate de sodium : coloration violet rouge ;
Perchlorure de fer : rien ;
Réactif de la cyanidine : largement extraite ;
Réactif de la delphinidine : totalement extraite.

*La pélargonine* et les autres 3-5 dimonosides de la pélargonidine donnent une coloration violette avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, virant au gris bleu par addition d'acétone. Une preuve certaine est obtenue en ajoutant 1/4 du volume d'acide chlorhydrique concentrée et portant à l'ébullition une demie à une minute ; par extraction à l'alcool amylique apparait une fluorescence verte caractéristique de la pélargonénine.

Les 3-glucosides de la pélargonidine, comme la callistéphine, donnent une coloration violet rouge par le carbonate de sodium, stable vis-à-vis de la soude. Aucun autre type d'anthocyanoside ne donne cette réaction.

*La pæonidine* diffère de la pélargonidine par sa couleur et par les réactions colorées de ses glucosides.

*Pæonine* (type 3-5 diglucoside) : coloration bleue par le carbonate de sodium.

*3-glucosides de la pæonidine :* carbonate de sodium, violet riche, inchangé par la soude.

*Cyanidine.* Solution violet rougeâtre par addition d'acétate de soude à l'extrait par l'alcool amylique sur l'eau.

Le perchlorure de fer transforme le violet en bleu vif (ne pas confondre avec la malvidine contenant une trace d'anthocyanol réagissant avec $FeCl_3$).

Assez stable au test d'oxydation.

Coloration rose rouge par le réactif de la cyanidine (la malvidine donne une teinte mauve très pâle).

L'extraction par le réactif de la delpbinidine n'est pas complète à partir de solutions diluées.

Pour distinguer la cyanidine de la malvidine impure, le mieux est de faire la réaction au perchlorure de fer sans acétate de sodium, en employant une solution dans l'alcool amylique soigneusement lavé et en diluant avec de l'alcool éthylique ; du reste, c'est seulement pour les 3-5 dimonosides de la cyanidine qu'il risque d'y avoir confusion ; les réactions des 3-monosides sont caractéristiques.

*Cyanine :* carbonate de sodium, belle coloration bleu pur, instable en présence de soude ; la mécocyanine (chrysanthémine) donne avec le carbonate de sodium une couleur bleue-violette, passant au bleu par la soude.

Source : MNHN, Paris

*Malvidine* : avec le test alcool amylique-acétate de sodium, coloration violette légèrement plus bleue que la cyanidine, non modifiée par le perchlorure de fer. Se rencontre rarement pure.

Pratiquement inaltérée par le test d'oxydation. Non extraite par le réactif de la cyanidine, complètement extraite par celui de la delphinidine.

*Malvine* (3-5-diglucoside) : carbonate de sodium, couleur d'un beau bleu-verdâtre, tandis que l'œnine (3-glucoside) donne une couleur bleue violette, inaltérée par la soude.

*Pétunidine.* Alcool amylique-acétate de sodium : violet bleu, devenant bleu franc par le perchlorure de fer.

Détruite par le test d'oxydation.

Non extraite par le réactif de la cyanidine.

Coefficient de partage plus faible que la cyanidine dans le réactif de la delphinidine.

Le meilleur moyen de l'identifier consiste à opérer des extractions successives de sa solution avec de petites quantités de réactif de la delphinidine.

*Delphinidine.* Solution bleue dans l'alcool amylique par action de l'acétate de sodium.

Détruite par le test d'oxydation.

N'est extraite ni par le réactif de la cyanidine, ni par celui de la delphinidine.

Les glucosides de la delphinidine ne peuvent être identifiés par leurs réactions colorées que par comparaison avec des témoins synthétiques.

*Hirsutidine.* On la trouve rarement ; ses réactions sont semblables à celles de la malvidine.

Les réactions colorées des anthocyanosides nécessitent très souvent une purification préalable de ces corps, en particulier pour les anthocyanosides complexes. Voici comment on peut la réaliser :

Pour les diglucosides, il suffit en général d'extraire à fond leurs solutions à l'alcool amylique. Si celà ne suffit pas, le pigment est extrait et dissous dans un mélange alcool amylique-acétophénone (2/1) en présence d'acide picrique, la couche organique agitée avec de l'acide chlorbydrique à 1 p. 100 et diluée à l'éther. Puis on enlève soigneusement l'acide picrique de la solution aqueuse par l'éther.

Les monoglucosides sont purifiés de la même manière, mais en extrayant à la cyclohexanone ou à l'acétate d'éthyle, en présence d'acide picrique ; les extraits sont précipités à l'éther de pétrole et les anthocyanosides repris par l'acide chlorhydrique à 1 p. 100 ; on extrait ensuite la solution acide au benzène, puis à la cyclohexanone et de nouveau au benzène en répétant plusieurs fois, si nécessaire, ces opérations.

Il faut noter cependant que la purification à l'acide picrique est souvent pénible et parfois impossible ; la cyclohexanone est un meilleur solvant. On peut soit utiliser la métbode de relargage par les sels neutres pour modifier le coefficient de distribution de la solution

Source : MNHN, Paris

aqueuse dans l'alcool amylique ou l'alcool butylique, soit de préférence recourir à la chromatographie (voir p. 21).

La méthode de partage permet aussi, dans certaines conditions, de distinguer les pentoseglucosides des mono et des diglucosides. La couleur de la couche d'alcool amylique est plus marquée que celle de la couche aqueuse dans le cas des monoglucosides, tandis qu'avec les rhamnoglucosides, c'est dans la couche aqueuse que la couleur est la plus persistante.

De même, pour de faibles concentrations, la couche d'alcool amylique est incolore aussi bien avec les pentose-glucosides qu'avec les diglucosides, mais l'extraction de ces derniers n'est pratiquement pas modifiée par addition de sels à la couche aqueuse, tandis que celle des pentoseglucosides est très accrue.

Les méthodes mises au point par ROBINSON et que nous venons de résumer permettent, avec suffisamment d'expérience, de procéder à l'analyse rapide des anthocyanosides d'une plante sur des quantités pas trop importantes, donc de suivre leurs variations au cours de l'évolution de la plante.

*
**

## CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER.

On pouvait penser que la méthode chromatographique, si simple et si élégante, ferait faire de grands progrès à l'étude des pigments anthocyaniques. Il ne semble pas cependant que l'on ait tenté de mettre au point une méthode systématique d'analyse analogue à celle de M. et R. ROBINSON. Par contre, tout récemment, l'emploi de la chromatographie sur papier élaborée par CONSDEN, GORDON et MARTIN (1944) semble sur le point de résoudre ce problème.

Cette méthode, proposée en 1948 par BATE-SMITH, constitue la technique la plus récente et, semble-t-il, la plus appropriée pour l'identification *rapide* des pigments dans les extraits des plantes.

D'une part, *la valeur du* $R_f$, c'est-à-dire la distance relative parcourue par chacune des substances, comparée à celle d'une substance standard du même type, est un premier élément d'identification.

D'autre part, les taches formées par ces différentes substances ne sont pas identiques comme coloration en *lumière ultra-violette et en lumière solaire*. De plus, elles prennent une couleur différente quand on soumet le papier à des vapeurs ammoniacales.

Enfin, il faut encore noter *l'action du nitrate d'argent*, tel qu'on l'emploie pour l'identification des sucres réducteurs. Certains polyphénols tels que le catéchol réduisent le nitrate d'argent ammoniacal à froid, ce qui permet de les identifier. Or, après hydrolyse de certains pigments comme les anthocyanosides, on obtient par traitement au nitrate d'argent ammoniacal ou par examen aux UV des taches données par les anthocyanols, des valeurs de $R_F$ qui peuvent être attri-



Source : MNHN, Paris

buées aux produits de scission tels que le catéchol, le phloroglucinol, le pyrogallol, etc...

Les solvants employés sont le mélange eau-butanol-acide acétique (50-40-10) et le phénol 1 p. 100-acide acétique.

On sait que le Dahlia contient, d'aprés les travaux de LAWRENCE et SCOTT-MONCRIEFF, deux anthocyanosides et deux flavones qui ont été mis en évidence par la méthode de ROBINSON et ROBINSON (1931-1932).

Par la méthode chromatographique de CONSDEN, GORDON et MARTIN (1944), BATE-SMITH (1948) a identifié ces 4 pigments dans un extrait chlorhydrique à 1 p. 100 de pétales de Dahlia.

Cependant, les résultats ne sont pas absolument constants d'une expérience à l'autre. D'aprés l'auteur, ceci doit être attribué à l'action de l'acide chlorhydrique de l'extrait. L'anthocyanoside en effet est alors présent à l'état de sel d'oxonium et change de couleur à pH = 3. Lorsque la solution chlorhydrique parcourt le papier, elle se trouve équilibrée par la solution acétique ayant un pH plus élevé, et l'anthocyanoside passe à l'état de base colorée ; la tache rose devient mauve. La vitesse de propagation du sel étant plus lente que celle de la base colorée, le $R_F$ d'un anthocyanoside en solution chlorhydrique est plus faible qu'en solution neutre.

Au contraire, pour les anthocyanols obtenus après hydrolyse des antbocyanosides, et spécialement pour la cyanidine, on observe une grande instabilité si l'acide chlorhydrique n'est pas présent en grande quantité. La meilleure stabilité est obtenue avec de l'alcool butylique équilibré avec de l'acide chlorhydrique 2N.

Mais si l'acide chlorhydrique détermine quelques variations, il offre en revanche de nombreux avantages dans le cas des anthocyanosides, car les taches sont moins diffuses qu'avec les extraits aqueux. D'ailleurs les éléments de comparaison, anthocyanosides naturels ou synthétiques pris comme référence, tels que les chlorures synthétiques de cyanine, de pæonine, de malvine, d'hirsutine, la cyanine du Bleuet, etc..., sont utilisés également en solution chlorhydrique à 1 p. 100, ce qui tend à compenser les variations ayant cette cause.

Les résultats obtenus ont montré pour les anthocyanosides du Dablia deux tacbes dont les $R_F$ varient entre 0,12 et 0,19, et 0,19 et 0,25. Lorsqu'on a éliminé l'acide acétique, on observe que la tacbe donnée par le premier pigment est bleu mauve et correspond à la cyanine synthétique ; la deuxiéme, rose œillet, serait de la pélargonine. De nombreux autres antbocyanosides provenant de diverses fleurs ont été étudiés par BATE-SMITH et ont donné des résultats fort instructifs. Dans l'ensemble, pour les pigments anthocyaniques, une concentration plus élevée de la solution chlorhydrique provoque une baisse du $R_F$, mais l'élimination d'un glucide et une métbylation l'élèvent. La position de la tache donnant des réactions colorées renseigne sur la nature de l'anthocyanoside et, par chromatograpbie de ses produits d'bydrolyse, on peut préciser son identité.

En ce qui concerne les flavones, d'aprés les nombreux examens

Source : MNHN, Paris

de flavones pures ou de leurs glucosides faits par l'auteur, le butanol-acide acétique est le solvant qui donne les valeurs les plus régulières de $R_f$. Le $R_f$ s'abaisse avec l'augmentation des oxhydryles. Il en est de même pour les groupes sucrés, sauf dans le cas des rhamnosides, et la position du groupe glucidique modifie beaucoup cet abaissement. Les monosides des principales flavones ont des $R_f$ qui baissent bien au delà de la série des valeurs des anthocyanosides ; le $R_f$ des biosides et probablement des diglucosides rejoint l'ordre de grandeur des anthocyanosides. Les valeurs des $R_f$ des isoflavones sont identiques à celles des flavones correspondantes, mais on ne peut les révéler sur le chromatogramme qu'à l'aide d'une solution aqueuse de pereblorure de fer.

Wender et Gage (1949) ont déterminé les valeurs des $R_f$ pour onze pigments flavonoïdes dans le chloroforme, l'acétate d'éthyle, le phénol, l'alcool butylique — acide acétique. Les mélanges de quatre à six pigments furent séparés sur une bande de chromatogramme à une seule dimension, en choisissant le solvant qui donnait les plus grandes différences de valeurs de $R_f$ pour chaque pigment. L'examen en ultra-violet du chromatogramme développé facilite l'identification des pigments auxquels on appliqua les tests colorés habituels sur chaque zone du chromatogramme ; les acides borique et citrique, le chlorure d'aluminium alcoolique, l'acétate basique de plomb donnaient en lumière ultra-violette une fluorescence intense, et les couleurs attendues en lumière ordinaire.

On a identifié aussi par cette méthode d'autres constituants des plantes, tanins et substances voisines. Les plus simples des polyphénols et leurs dérivés méthylés ont montré de valeurs de $R_f$ très régulières. Le nitrate d'argent ammoniacal et une solution aqueuse de perchlorure de fer peuvent être utilisés comme révélateurs.

Il semble donc bien que la méthode de chromatographie sur papier puisse rendre de fructueux services pour l'identification rapide de nombreuses substances ; elle serait ainsi particulièrement précieuse dans les recherches génétiques.

Asahina (T. Y.) et Inubuse (M.). — *Ber.*, 61, 1646-50 (1928).
Balakrishna (K. J.), Rao (N. P.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad., Sci.*, 29, 394-403 (1949).
Ballio (A.) et Pocchiari (F.). — *Gazz. Chim. ital.*, 79, 913-23 (1949).
Bancroft (W. D.) et Rutzler (J. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2738-43 (1938).
Bargellini (G.). — *Gazz. Chim. ital.*, 49, II, 47-63 (1919).
Bate-Smith (E. C.). — *Nature*, 161, 835-38 (1948) ; *Bioch. J.*, 43, XLIX (1948).
Blaschko (H.). — *Biochem. J.*, 38, VI (1944).
Bose (P. K.). — *J. Indian Chem. Soc.*, 10, 65-6 (1933).
Consden (R.), Gordon (A. H.) et Martin (A. J. P.). — *Biochem. J.*, 38, 224 (1944).
Engelkemeir (D. W.), Geissman (T. A.), Crowell (W. R.) et Friess (S. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 155-159 (1947).
Marini-Bettolo (G. B.) et Ballio (A.). — *Gazz. Chim. ital.*, 76, 410 (1946).
Perkin (A. G.) — *J. Chem. Soc.*, 103, 650 (1913).
Pfeiffer (P.), Fisher (P.), Kuntner (J.), Monti (P.) et Pros (Z.). — *Ann.*, 398, 137-196 (1913).

Source : MNHN, Paris

PORTER (W. L.), BRICE (B. A.), COPLEY (M. J.). et COUCH (J. F.). — *U. S. Dept. Agr. Bur. Agr. Ind. Chem.*, AIC 159 (1947) (*Chem. Abstr.*, 42, 2057).
QUASTEL (J. H.). — *Analyst.*, 56, 311 (1931).
RAE (J.). — *Pharmac. J.*, 163, 111 (1949).
RANGASWAMI (S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 16, 129 (1942).
RAO (K. V.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 30, 30-33 (1949).
ROBINSON (G. M.) et ROBINSON (R.). — *Biochem. J.*, 25, 1687 (1931) ; 26, 1647 (1932).
SCHRAUFSTÄTTER (E.). — *Experientia*, IV, 192 (1948).
SHIBATA (K.) et HATTORI (S.). — *Acta Phytochim. Japan*, 5, 117 (1930).
SHINODA (J.). — *J. Pharmac. Soc. Japan*, 48, 214-220 (1928).
SCHUDEL (G.). — *Dissertation*, Zurich (1918).
SOSA (A.). — *C. R. Acad. Sci.*, 224, 1656 (1947).
TAUBER (H.) et LAUFER (S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 736 (1943).
TAUBÖCK (K.). — *Naturwissenschaften*, 30, 439 (1942).
WEATHERBY (L. S.) et CHENG (A. L. S.). — *J. Biol. Chem.*, 148, 707 (1943).
WENDER (S. H.) et GAGE (T. B.). — *Science*, 109, 287-289 (1949).
WILSON (C. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2303-6 (1939).
WILSON (C. W.), WEATHERBY (L. S.) et BOCK (W. Z.). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 425 (1942).

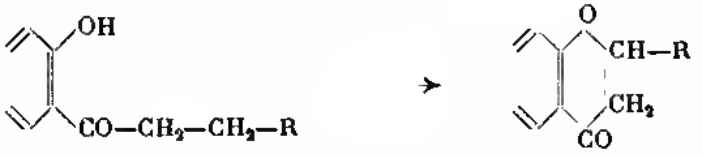
Source : MNHN, Paris

## SYNTHÈSE DES FLAVONES ET DES ANTHOCYANNES.

### Synthèse des flavones.

Nous exposerons tout d'abord les méthodes utilisées dans la synthèse du noyau flavonique, puis nous verrons comment l'on peut y fixer des groupes glucidiques pour obtenir des flavonosides naturels ou artificiels.

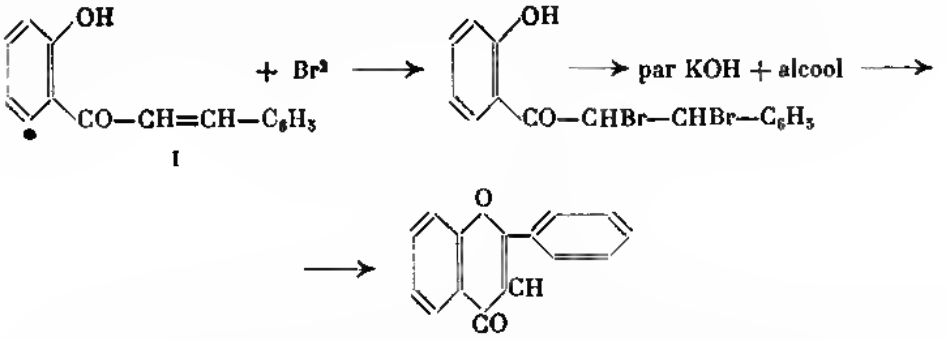
Les méthodes de synthèse qui permettent d'obtenir le noyau benzopyronique peuvent à peu près toutes être rattachées plus ou moins étroitement à la cyclisation d'une orthohydroxyacétophénone convenablement substituée




Flavanone

On peut obtenir ainsi, soit directement les flavones ou les flavonols, soit passer des flavanones à ces dérivés.

Les premiers, KOSTANECKI et ses élèves ont montré, de 1898 à 1907, que l'on obtenait des flavones en traitant les dérivés dibromés des chalcones du type I, c'est-à-dire des o-hydroxyphénylstyrylcétones, par la potasse alcoolique. La réaction est la suivante :

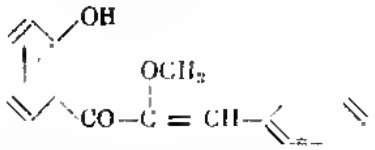



Plus récemment, HUTCHINS et WHEELER (1938) ont montré que les rendements étaient meilleurs avec KCN alcoolique. De même, les o.hydroxyphényl α bromo β alcoxyphényléthylcétones se transforment en flavones sous l'action de KCN alcoolique. L'emploi de KCN ou de la chaleur seule, au lieu d'alcali fort, dans cette cyclisation, empêche la formation de benzilidènecoumarones.

Source : MNHN, Paris

C'est ainsi que HUTCHINS et WHEELER ont synthétisé la chrysine, l'apigénine et la lutéoline, alors que par la méthode primitive de KOSTANECKI, les chalcones dibromées contenant un noyau de phloroglucinol donnent les benzilidénecoumarones correspondantes.

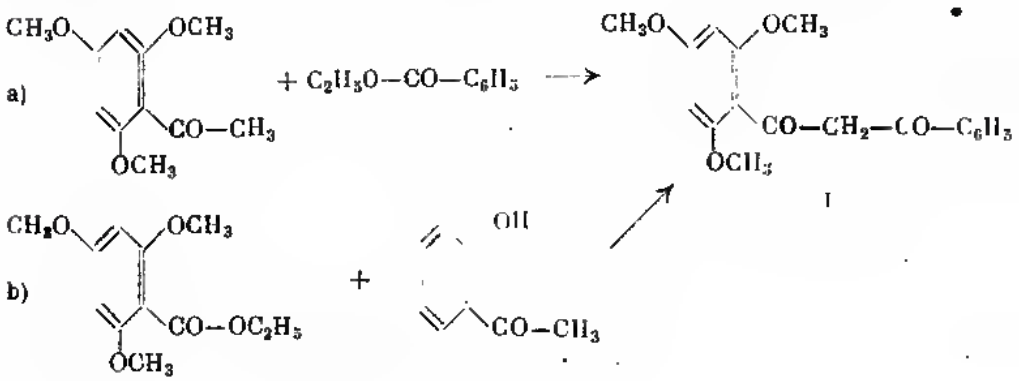
Par l'action des acides dilués, les o.hydroxystyrylcétones donnent des flavanones. On peut aussi obtenir celles-ci par l'action des alcalis dilués (SAIYAD, NADKARNI et WHEELER (1939), RUSSEL et CLARK (1939), etc...). De même, si l'on part d'une o.hydroxy α-méthoxychalcone



on obtient les 3-hydroxyflavanones correspondantes (KIMURA, 1938).

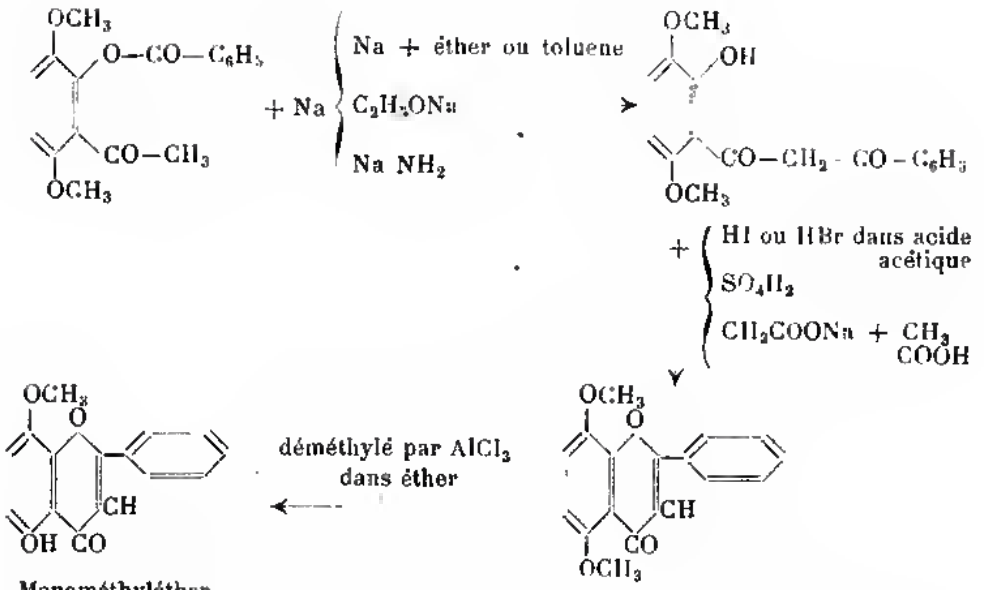
Si l'on emploie comme acide, pour la cyclisation, un acide actif tel que l'acide d.camphosulfonique, on peut obtenir les flavanones optiquement actives. Ainsi FUJISE et SASAKI (1938) ont transformé le l.matteucinol en d.matteucinol, après racémisation, ouverture du cycle pyranique pour obtenir la chalcone, puis nouvelle cyclisation en présence d'acide d.camphosulfonique. TATUTA (1940) a ainsi synthétisé les d.7-hydroxy, d. 5-7-dihydroxyflavanones et le d.homoériodictyol.

La cyclisation des aryloxy ou alcoyloxydibenzoylméthanes sous l'action de $SO_4H_2$, HI, HBr dans $CH_3COOH$, le mélange acide acétique-anhydride acétique ou acétate de Na + anhydride acétique, etc... conduit de même aux flavones. Ces dibenzoylméthanes (I) peuvent eux-mêmes être obtenus en condensant : a) les acétophénones o.alcoxylés avec des esters d'acides aryliques : b) les esters o.alcoylés avec les hydroxyacétophénones ; c) par réarrangement des esters o.benzoïques des o.hydroxyacétophénones sous l'action du sodium (Na + éther ou toluène, éthylate de soude ou mieux $NH_2Na$ (MAHAL et VENKATARAMAN, 1934) (réarrangement de BAKER-VENKATARAMAN, 1933).




Source : MNHN, Paris

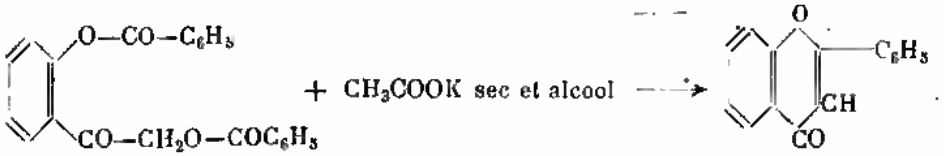
c)




**Monométhyléther de la primétine**

Ces synthèses ont été utilisées par de nombreux auteurs, en particulier par BAKER (1933), MAHAL et VENKATARAMAN (1933-1934), VIRKAR et WHEELER (1938), NAKAZAWA (1939), HORII (1939), SASTRI et SESHADRI (1946). BAKER, BROWN et SCOTT (1939), DOYLE, COGAN, GOWAN, KEANE et WHEELER (1948), etc...

L'emploi des ω-2-dibenzoylacétophénones conduit, de la même manière, aux flavonols (CHAVAN et ROBINSON 1933, BAKER 1934, etc...).



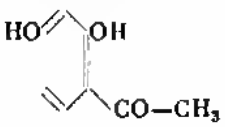

La méthode préconisée par BAKER et par CHAVAN et ROBINSON, présente l'avantage de ne nécessiter que des conditions opératoires très douces. C'est ainsi que CHAVAN et ROBINSON (1933) ont pu obtenir la galangine à l'ébullition de l'alcool. BAKER (1934) signale que la transformation des dibenzoylméthanes en flavones s'opère même à la température ordinaire, ce qui peut présenter un grand intérêt pour la synthèse des glucosides des flavones correspondant aux flavonosides naturels.

Mais, dans toutes les techniques ci-dessus, on est dans l'obligation d'employer des dérivés alcoylés des acétophénones, de telle sorte que l'on obtient les flavones ou les flavonols alcoxylés. Il faut ensuite libérer le oxhydryles bloqués, ce qui n'est pas toujours possible.

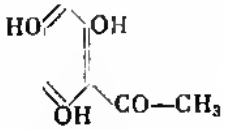
Source : MNHN, Paris

Au contraire, la synthèse proposée par ALLAN et ROBINSON (1924) permet d'obtenir directement les flavones ou les flavonols avec des oxhydryles libres, non éthérifiés. Elle consiste à chauffer à environ 180°-185° pendant trois heures les acétophénones avec l'anhydride et le sel de Na d'un acide aromatique. On peut ainsi choisir à volonté, soit l'acétophénone, soit l'acide hydroxylé. Si l'on prend une méthoxy-acétophénone, on obtient le méthoxyflavonol correspondant.

Les acétophénones employées le plus souvent sont la résacétophénone

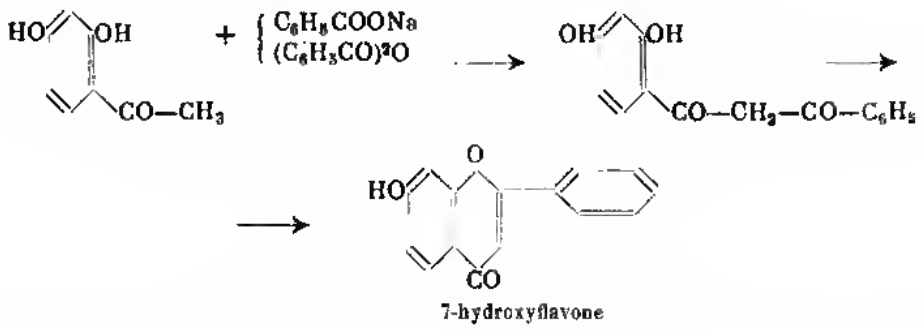


la phloracétophénone



et leurs dérivés méthoxylés.

La réaction peut être écrite de la manière suivante :




7-hydroxyflavone

Il y a formation intermédiaire d'une β-dicétone, qui est cyclisée par ébullition de 30 à 45 minutes dans une solution alcoolo-aqueuse de KOH à 10 p. 100. L'emploi de matières premières méthylées, avec déméthylation partielle ou totale par HI ou $AlCl_3$ dans $C_6H_5NO_2$, aboutit à toute une série de flavones ou de flavonols.

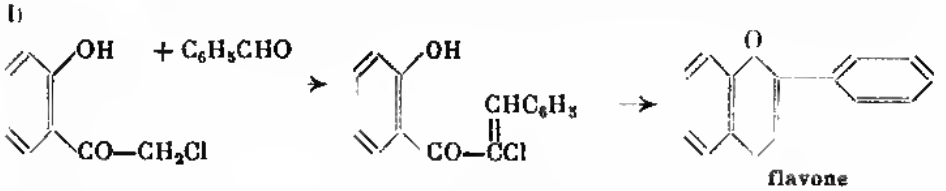
Cette réaction a été abondamment utilisée, en particulier par ROBINSON et ses élèves et plus récemment par l'école indienne. Citons, parmi les flavones obtenues, les 7-hydroxy-3-5-8 triméthoxy et 3-5-7-8 tétrahydroxyflavone (8-hydroxygalangine), la primétine (5-8-dihydroxyflavone), la wogonine, la chrysine, l'acacétine, le pratol, la robinétine, la tricine, la genkwanine, la tangéritine l'herbacétine l'hibiscétine, l'izalpinine, la primétine, la patulétine, la calyoptérine, la 6-8 dihydroxygalangine, la rhamnazine, la rhamnocitrine, divers éthers méthyliques du kaempférol, la baïcaléine, etc...

Source : MNHN, Paris

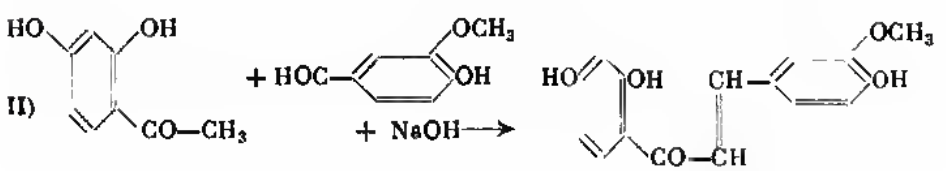
La méthode d'ALLAN-ROBINSON est certainement l'une des plus pratiques et des plus fréquemment utilisées pour la synthèse des flavones et des flavonols, d'une part parce qu'il est assez facile de synthétiser les matières premières de départ : hydroxy-acétophénones et acides, d'autre part à cause de sa très grande souplesse et de sa généralité.

Les autres modes de synthèse signalés présentent moins d'importance. L'action des arylaldéhydes sur les dérivés chlorés des o.hydroxy-acétophénones (I) ou sur les acétophénones elles-mêmes (II), conduit à des chalcones que les alcalis ou même le tampon borate-NaOH à pH 10,9 à 37° pendant 30 jours, cyclisent en flavones ou en flavanones.

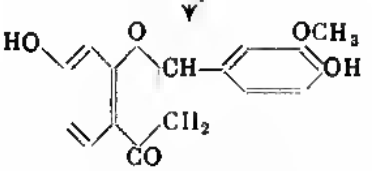
I)




II)




4'-O. méthylbutéine par $SO_4H_2$



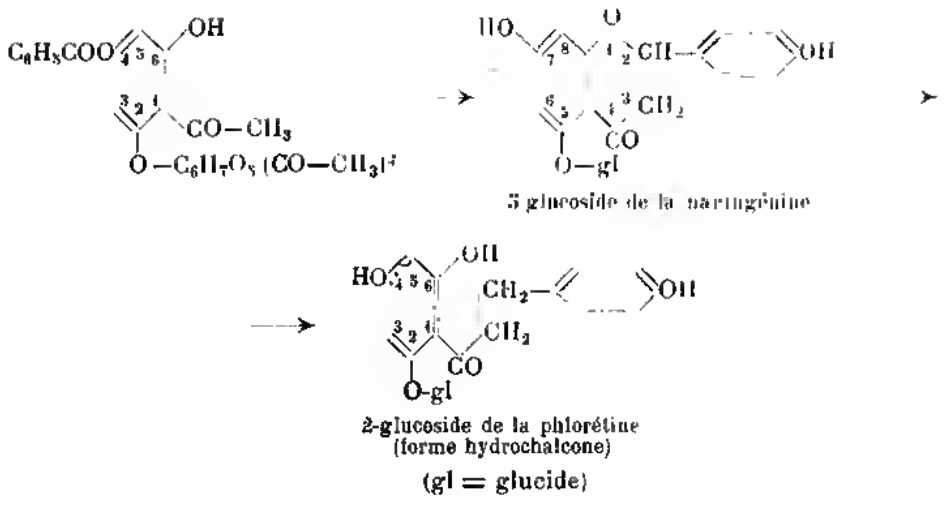

4'-O. méthylbutine

(RAO et SESHADRI, 1941).
(KOSTANECKI et SZABRANSKI, 1904).

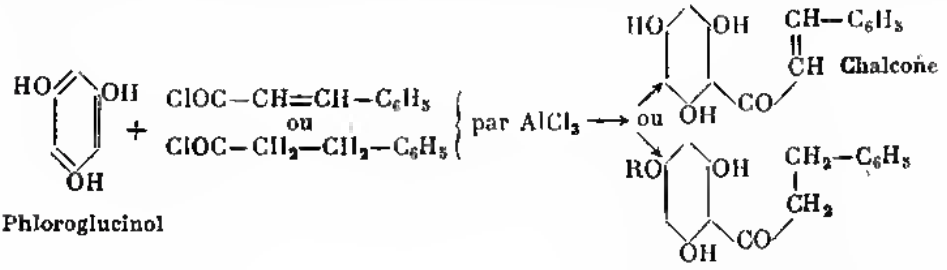
Les chalcones sous l'action des acides donnent les flavones, comme ces dernières redonnent les chalcones sous l'action des alcalis dilués.

Cette méthode a en particulier été employée par ZEMPLEN et BOGNAR (1942) pour la syntbèse de la phlorizine naturelle, en condensant la 2-(tétraacétyl d glucoside) 4-benzoylphloroacétophénone avec l'aldéhyde p.oxybenzoïque par la potasse. On obtient le 5-glucoside de la naringénine, qui, par réduction catalytique, donne le 2-glucoside de la phlorétine, identique à la phlorizine naturelle. L'asébotine s'obtient de même à partir de l'éther 4-méthylique de la phloracétophénone (ZEMPLEN et MESTER 1942).

Source : MNHN, Paris




SHINODA et SATO (1928) ont pu appliquer la synthèse de KOSTANECKI à des composés contenant des groupes OH libres en employant la réaction signalée par BEHN (1898), consistant à condenser les chlorures des acides cinnamiques ou hydrocinnamiques avec les polyhydroxyphénols par $AlCl_3$ dans le nitrobenzène. On obtient ainsi les chalcones ou les hydrochalcones qui aboutissent ensuite aux flavanones.




Phloroglucinol

Hydrochalcone ⟶ flavanone

Avec la résorcine, le produit principal est une chalcone, tandis qu'avec le phloroglucinol, c'est une flavanone. Les auteurs pensent que la présence d'un oxhydryle en 6 rend l'oxhydryle en 2 si réactif dans la chalcone intermédiaire formée que celle-ci se cyclise immédiatement en flavanone.

SHINODA et SATO ont ainsi synthétisé l'isosakuranétine, la naringénine, la sakuranétine, l'ériodictyol, l'homoériodictyol, la butine, la phlorétine, la citronétine et diverses autres flavanones (voir aussi FUJISE et MITSUI, 1934). Les conditions optima de cette synthèse ont été précisées par HUZIZE et TATSITA (1941).

Les constatations de NARASIM-HACHARI et SESHADRI (1948) expliquent aisément ces résultats. Ces auteurs ont en effet bien mis en évidence le rôle joué par un oxhydryle en 5 dans la molécule des flavano-

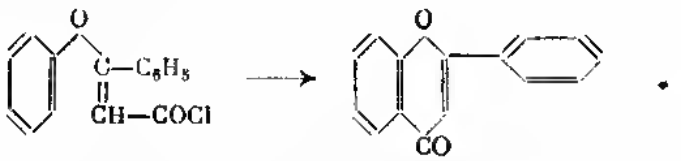
Source : MNHN, Paris

nes (donc en 6' dans les chalcones correspondantes) sur la stabilité de ces corps.

Les flavanones ayant un oxhydryle en 5, comme celles dérivées du phloroglucinol, ne sont pas transformées en chalcones par ébullition avec $SO_4H_2$ à 7 p. 100, alors que celles qui n'en ont pas, par exemple celles dérivées du résorcinol, le sont aisément. De même les premières se dissolvent facilement dans NaOH à 10 p. 100 à froid et sont précipitées intactes par acidification, alors que les secondes se dissolvent dans la soude à chaud seulement, et l'acidification de ces solutions donne des chalcones. Il se ferait, par chélation, une liaison hydrogène entre l'oxhydryle en 5 et le CO en 4, qui stabiliserait la molécule et empêcherait sa transformation facile en chalcone.

Signalons enfin que SEKA et PROSCHE (1936) ont obtenu des flavones au lieu de flavanones, dans certains cas, en remplaçant le chlorure de cinnamoyle par le dérivé acétylénique correspondant $C_6H_5—C \equiv C—COCl$.

Nous ne ferons ici que citer la cyclisation du chlorure de β-phénoxycinnamoyle en flavone par $AlCl_3$ :

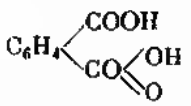


dont l'intérêt est très limité par la difficulté d'obtention du chlorure d'acide.

En 1934, OYAMAOA a montré que les o-hydroxychalcones se transformaient en flavonols lorsqu'on les traitait par $H_2O_2$ en présence d'alcali dilué (ALGAR et FLYNN (1934) ont proposé un mécanisme pour expliquer la réaction). En 1935, MAHAL, RAI et VENKATARAMAN ont établi que l'oxydation par $SeO_2$ des phénylstyrylcétones aboutissait aux flavones. REICHEL et STEUDEL (1942) ont pu ainsi préparer divers glucosides des flavanones et des flavonols.

L'oxydation peut être effectuée par d'autres oxydants tels que $MnO_4K + SO_4H_2$ (ALGAR et CAREY, 1937), le nitrite d'amyle et HCl (ROW et SESHADRI, 1945 ; RAJAGOPALAN, ROW et SESHADRI, 1946), permettant ainsi de passer des flavanones aux flavonols.

Particulièrement intéressantes sont les recherches de KARRER sur l'oxydation des sels de benzopyrylium en flavonols. L'oxydation douce des anthocyanols par le monoperacide phtalique donne les flavonols. Ainsi, le chlorure de 2-phényl-3-méthoxybenzopyrylium traité par



donne la 2-3 diméthoxyflavanone, qu'on transforme en flavonol par ébullition à reflux avec un mélange de 20 $cm^3$ d'alcool méthylique,

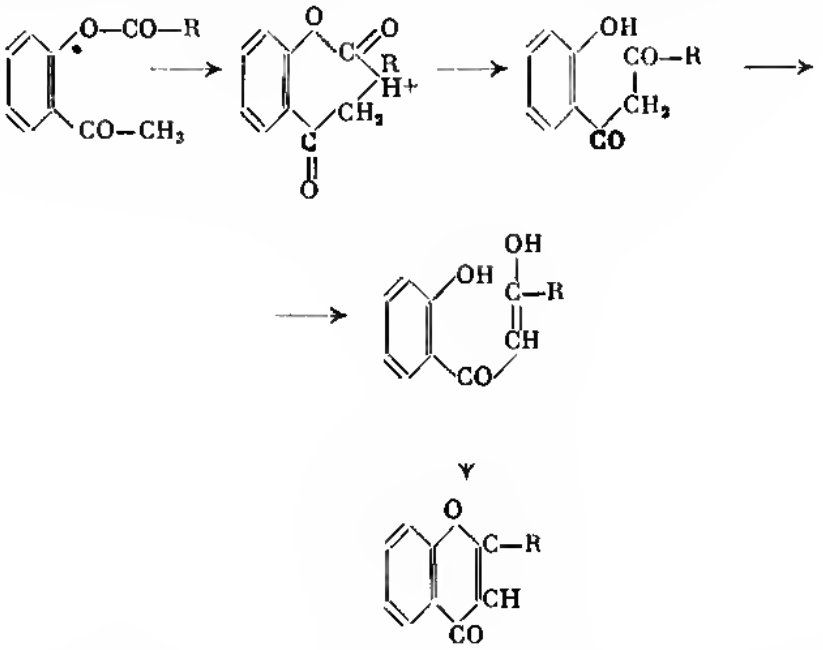
Source : MNHN, Paris

2 cm³ d'$H_2O$ et 8 cm³ d'HCl concentré pendant 3 heures. De même, le chlorure de 3-7-4' triméthoxy 2-phénylbenzopyrylium, par traitement à l'acide perphtalique à la température ordinaire en quelques heures, puis traitement avec une solution de $CO_3NaH$, donne le 7-4' diméthoxyflavonol.

Cette réaction est d'un grand intérêt pour la transformation des dérivés pyrylium en flavones, qui n'est possible que dans quelques cas et seulement par des méthodes spéciales.

Tout récemment, Miss DUNNE et ses collaborateurs (1950) ont proposé une élégante synthèse des flavones et des flavonols par simple cyclisation thermique des esters des o.hydroxyacétophénones. Le chauffage à 250° pendant 30 minutes au sein du glycérol anhydre transforme les esters des o.hydroxyacétoarones en flavones ou en flavonols, avec des rendements parfois comparables à ceux de la méthode Baker-Venkataraman.

Il est probable qu'il se forme un dibenzoylméthane, par un mécanisme thermique, mais analogue à celui observé dans le réarrangement de Baker-Venkataraman. En présence d'un anhydride d'acide, on obtient des 3-benzoylflavones :



Signalons enfin la curieuse réaction signalée par IYER et VENKATARAMAN (1946) qui ont transformé les 6-hydroxyflavones en 5-6 dihydroxyflavones par couplage avec le chlorure de benzenadiazonium $C_6H_5—N = N—Cl$ ; le couplage se fait en position 5, donnant la 5-phénylazo-6-hydroxyflavone qui, par réduction par Zn + $CH_3COOH$,

Source : MNHN, Paris

est transformée en dérivé 5 aminé. Une nouvelle diazotation du groupe 5 amino puis sa décomposition par $SO_4H_2$ à l'ébullition donne la 5-6 dihydroxyflavone. D'après les auteurs, la méthode pourrait être générale.

L'introduction d'un oxhydryle en ortho d'un OH non bloqué peut encore être réalisée par la réaction mise au point, pour les chromones ou les flavones, par Rangaswami et Seshadri (1939). Elle consiste à condenser le phénol avec l'hexaméthylénetétramine dans l'acide acétique, pendant 6 heures à 100°, puis chauffer avec HCl au tiers ou au demi. On obtient l'orthoaldéhyde correspondante, que l'oxydation par $H_2O_2$ en solution alcaline transforme en orthodiphénol.

Seshadri et ses collaborateurs (1947-1948) ont tout récemment montré que l'on pouvait réaliser l'oxydation partielle des noyaux benzopyraniques dans les flavones et les flavonols en traitant leur solution alcaline par une solution de persulfate de potassium (4 g dans 60 $cm^3$ d'eau) à froid (15-20°), en agitant trois heures. On laisse une nuit, neutralise l'alcali par HCl et la flavone non transformée se précipite ; on achève de l'extraire à l'éther et l'on isole le produit d'oxydation après hydrolyse par recristallisation de l'alcool aqueux.

L'application de ce procédé aux 5-hydroxyflavones ou 5-hydroxyflavonols conduit aux 5-8 dihydroxydérivés ; on a ainsi un moyen commode d'atteindre ces substances ; on peut du reste procéder à l'oxydation sur les acétophénones elles-mêmes. Aves les 7 hydroxyflavones ou flavonols, on atteint ainsi les composés 7-8 dihydroxylés, mais avec un rendement plus faible. Il se fait dans cette réaction comme terme intermédiaire un sulfate soluble que l'on peut parfois isoler.

On passe des dérivés flavoniques aux glucosides par les méthodes classiques : action de l'acétobromoglucose ou des acétohalogènohexoses ou pentoses sur les flavones en présence de $CO_3Ag_2$ ou $Ag_2O$, puis hydrolyse du dérivé tétraacétylé par les alcalis. Fujise et Mitsui (1938) ont ainsi obtenu divers glucosides des flavanones, et même Bockmühl et Bartholomäus (1940), Zemplen et ses collaborateurs (1942-1944) ont réalisé la synthèse de divers glucosides, phlorizine, naringine, asébotine, hespéridine, isoasébotine, 4'-glucoside de la sakuranétine, salipurposide et isosalipurposide, toringine, ononine, etc... en condensant l'acétobromoglucose avec les acétophénones, puis en faisant réagir le dérivé obtenu sur un arylaldéhyde.

Reichel et Steudel (1942) et Reichel et Schickle (1942) sont parvenus à réaliser de telles synthèses à 25° en milieu tamponné à pH 8,3, c'est-à-dire dans des conditions s'approchant autant que possible des conditions physiologiques.

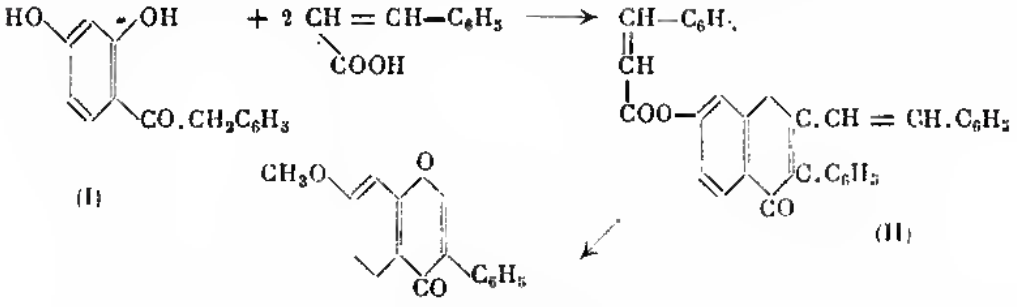
### Synthèse des isoflavones.

Comme nous l'avons dit, les isoflavones diffèrent des flavones par la position du groupe phénylique latéral, en 2 dans les flavones, en 3 dans les isoflavones.

Source : MNHN, Paris

La synthèse de ces dérivés a été moins étudiée que celle des flavones et les procédés d'obtention des isoflavones sont beaucoup moins nombreux. Presque tous ont été mis au point par ROBINSON et ses élèves, BAKER, VENKATARAMAN etc... et par WESSELY et coll.

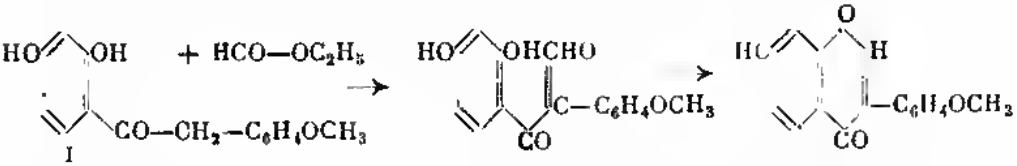
La condensation de la 2-4 dihydroxyphényl-benzylcétone (I) avec l'anhydride cinnamique et la cinnamate de Na, d'une manière analogue à celle utilisée dans la méthode d'ALLAN-ROBINSON, aboutit à la 7-cinnamoyl 2-styrylisoflavone (II) que l'on transforme aisément en 7 méthoxyisoflavone.




7. méthoxyisoflavone

On peut, du reste, comme l'ont montré WESSELY (1939), VENKATARAMAN (1934), SPÄTH (1930) et leurs collaborateurs, remplacer l'acide cinnamique par le formiate d'éthyle ; la condensation s'effectue sous l'action du sodium.

Ainsi on peut obtenir la formononétine (WESSELY et al. 1933) en chauffant la 2-4 dihydroxy 4' méthoxybenzoïne (I) avec l'éther formique en présence de poudre de Na, en tube scellé, à 100° :




Formononétine

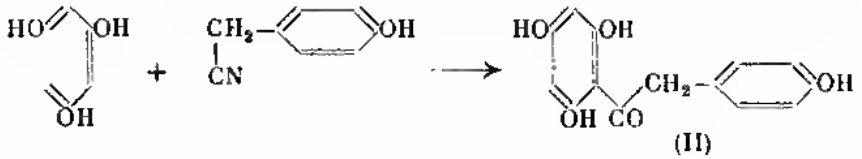
WESSELY (1933) a obtenu de même la daidzéine à partir de la même désoxybenzoïne déméthylée en 4', JOSHI et VENKATARAMAN (1934) ont obtenu l'isoflavone à partir de l'o-hydroxybenzoïne $OHC_6H_4—CO—CH_2—C_6H_5$, MAHAL, RAI et VENKATARAMAN (1934) la pseudobaptigénine, la formononétine et la daidzéine, BALLIO et POCCHIARI (1949) de nombreuses isoflavones.

Récemment SATHE et VENKATARAMAN (1949) ont montré qu'il suffisait de chauffer à l'ébullition les o.hydroxyphénylbenzylcétones dans la pyridine contenant un peu de pipéridine, en présence d'ester orthoformique $CH=(OCH_3)^3$, pour obtenir des isoflavones. Ils ont pu ainsi synthétiser diverses isoflavones, en particulier la prunétine (IYER, SHAH et VENKATARAMAN, 1949) ; la réaction ne s'applique pas à la

Source : MNHN, Paris

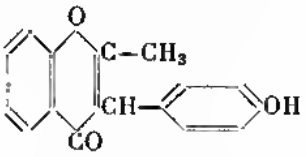
phloroglucinol-benzylcétone si les trois oxhydryles du noyau phloroglucinol sont libres, mais elle s'applique si les OH en 4 et 6 sont méthylés.

La condensation des polyphénols avec le nitrile phénylacétique donne des cétones du type II (Baker et Robinson, 1925) qui, par action



(II)

d'anhydride acétique + acétate de Na à 180°, se cyclisent en 2 méthylisoflavones, mais avec un mauvais rendement :



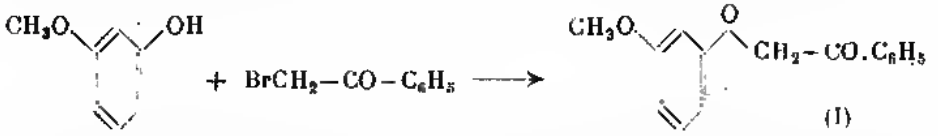
2 méthylgénistéine

On peut ensuite supprimer le groupe méthyle en 2, comme l'ont montré Baker, Robinson et Simpson (1937), en le condensant avec le benzaldéhyde, en oxydant le dérivé styryl formé en groupe COOH en 2, puis en décarboxylant par chauffage avec $CH_3COOH$ et HBr.

Dans certains cas cependant, alors que la méthode au formiate n'aboutit pas, le traitement par l'acétate de soude permet la synthèse (Mitter et Maitra, 1936).

Récemment, Shriner et Hull (1945) ont combiné la synthèse des desoxybenzoïnes par condensation d'un nitrile et d'un polyphénol et la condensation avec le formiate d'éthyle et Na. Ils ont pu ainsi obtenir la génistéine et la 8-méthylgénistéine.

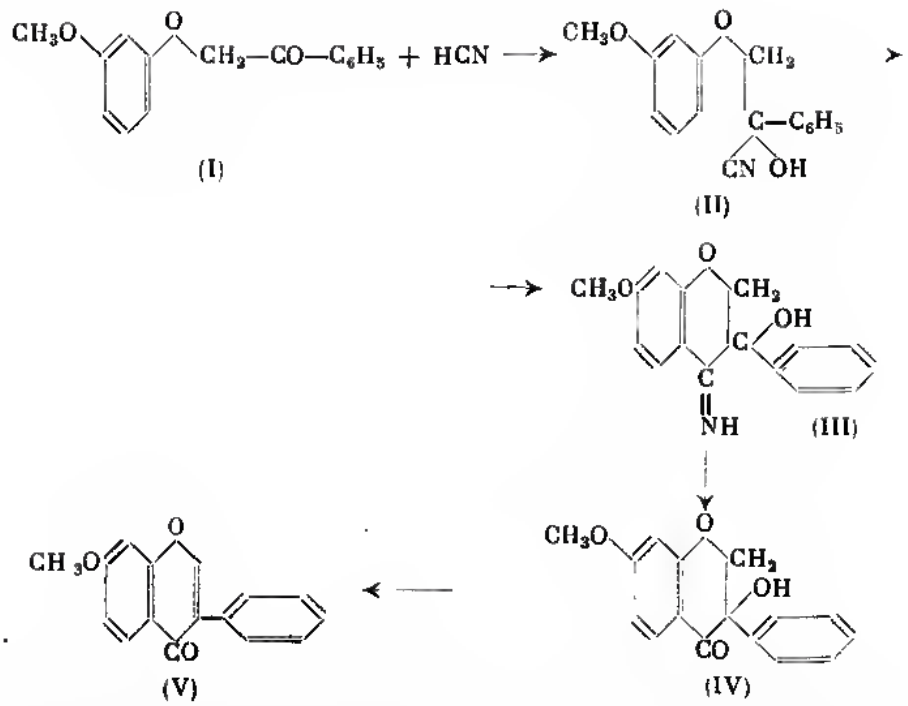
Beaucoup plus générale est la méthode préconisée par Baker, Pollard et Robinson (1929) qui font réagir un polyphénol sur une bromoacétophénone pour obtenir un polyhydroxyphénacyloxybenzène (I).



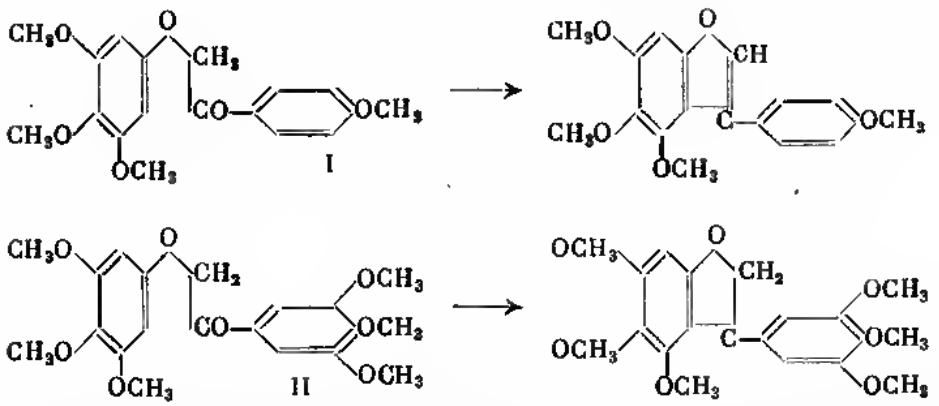
(I)

HCN transforme (I) en une cyanhydrine (II) qui se cyclise par l'action du chlorure de Zn + HCl en une cétimine (III) que l'on hydrolyse en 3-hydroxyisoflavone (IV), puis en isoflavone (V).

Source : MNHN, Paris




Les limites d'utilisation de cette méthode ont été exposées par BAKER, MORGAN et ROBINSON (1933) qui ont montré que la présence d'un groupe OCH3 en para par rapport au CO, par exemple dans les cyanhydrines de I et de II, empêchait la formation du cycle pyranique ; les auteurs ne purent obtenir que les dérivés coumaraniques correspondants:

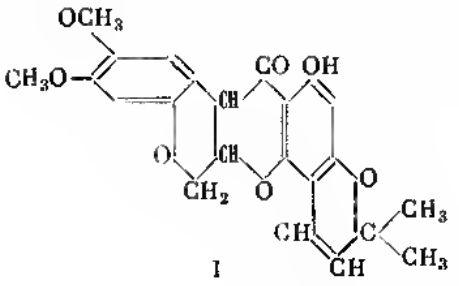



Particulièrement intéressante est la synthèse de furanoisoflavones reliées aux dérivés roténoïdes de la racine de Derris : toxicarol, derritol, isoderritol, elliptol, roténone. Ces furanoisoflavones donnent un test de Durham positif suivant la technique de HARPER (1942), mais

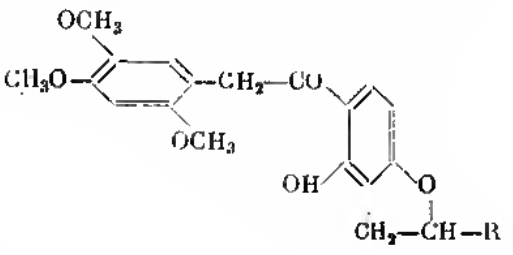
Source : MNHN, Paris

n'ont presque toutes qu'une toxicité beaucoup plus faible ou négligeable.

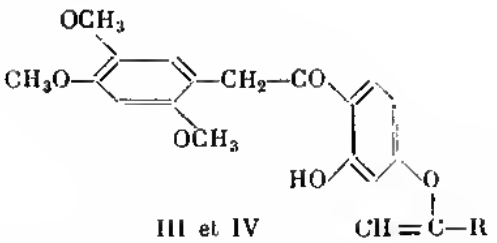
Le toxicarol (I), le derritol (II), l'isoderritol (III) et l'elliptol (IV) sont des benzyl o-hydroxyphénylcétones substituées du type suivant, dans lequel R est soit —C(CH$_3$) = CH$_2$ (II), soit CH$\langle^{CH_3}_{CH_3}$ (III), soit H (IV). (Les formules I, II, III et IV sont celles des éthers méthyliques).



I

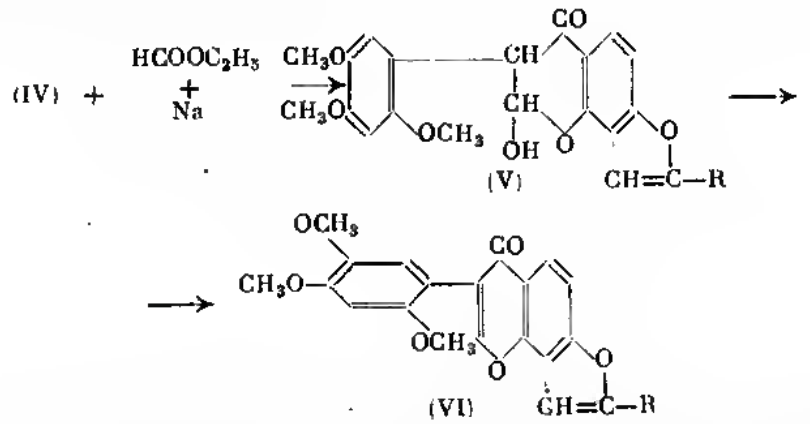


II



III et IV

La condensation de la cétone avec le formiate d'éthyle et le sodium donne un produit intermédiaire (V) qui est un isoflavanonol, que l'ébullition avec l'acide acétique transforme en 7-8 furano-isoflavone (VI) (HARPER 1942).

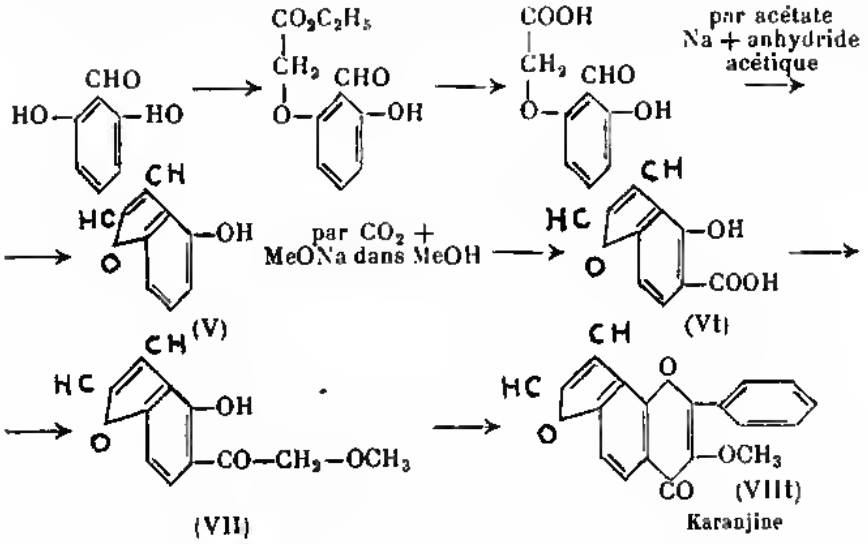


La karangine, isolée de l'huile de Pongamia glabra, est la 3-méthoxy-7,8 furanoflavone ; sa synthèse a été faite récemment par SES-



Source : MNHN, Paris

HADRI et VENKATESWARLU en partant de l'aldéhyde γ-résorcylique avec lequel ils préparent la 4-hydroxycoumarone (Karanjol) (V), puis par la méthode de HARPER (1939) l'acide karanjique (VI) et l'ωméthoxy-acétyl-Karanjol (VII) d'où l'on passe à la Karanjine (VIII).




Dans de nombreux cas, en particulier dans les méthodes de KOSTANECKI et coll., on est obligé de protéger les oxhydryles phénoliques en les méthylant, en les acétylant ou en les benzoylant. S'il est relativement aisé d'éliminer les groupes acétyles ou benzoyles, il est par contre beaucoup plus difficile de se débarrasser des groupes $CH_3$ des méthoxy. On y parvient par chauffage dans $CH_3COOH$ + HI, ou mieux par chauffage avec $AlCl_3$ dans le nitrobenzène à 100°.

## Synthèse des pigments anthocyaniques.

Le principe de la synthèse des anthocyanols date des travaux de BULOW et de DECKER qui, dès 1901, avaient réussi à préparer certains dérivés des sels de phényl 2-benzopyrylium. C'est cette même méthode qui a été modifiée par PERKIN, ROBINSON et TURNER (1908), puis perfectionnée par ROBINSON (à partir de 1922) et son école, afin de préparer les anthocyanols naturels et les anthocyanosides.

Cependant, il faut rappeler ici tout d'abord deux autres méthodes, l'une étant une synthèse partielle à partir des flavonols, l'autre, celle de WILLSTÄTER, faisant réagir des sels de magnésium arylés sur des coumarines méthoxylées.

Source : MNHN, Paris

### Synthèse à partir des flavonols.

Dès 1913, Combes avait avancé l'hypothèse que les anthocyanosides se formaient dans la plante par réduction des flavonols. Cette idée fut reprise par Willstäter et Mallison (1914) qui employaient l'amalgame de sodium et le magnésium pour réduire un flavonol en anthocyanol. En 1931, Asahina et Inubuse tentèrent, mais sans succès, d'obtenir un anthocyanoside à partir d'un flavonoloside, l'anthocyanoside formé étant clivé par le processus de réduction. Kondo (1932), et Kondo et Segawa (1932), à l'aide de l'amalgame de sodium, réussirent la réduction de la baïcaléine, de la quercétine et de la myricétine en anthocyanols correspondants : chlorure de baïcaléidine, chlorure de cyanidine et chlorure de delphinidine, ainsi que celle de la wogonine, de la rhamnétine et de l'isorhamnétine en chlorure de wogonidine, chlorure de rhamnitidine et chlorure de pæonidine.

Mais ce procédé, intéressant au point de vue biologique et pour la caractérisation des flavonols, ne pouvait être considéré que comme un mode de formation, et non comme un procédé de synthèse.

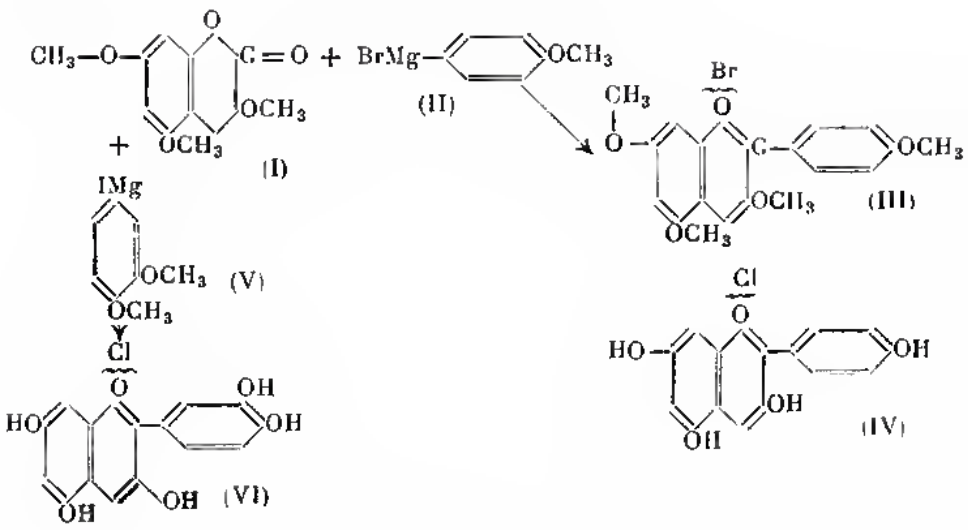
#### Synthèse de Willstäter.

Cette méthode, qui a donné de bons résultats, avait été utilisée dès 1907 par Decker et Fellenberg. Willstäter la mit au point et put effectuer la synthèse de la pélargonidine, de la cyanidine, de la morinidine et de la galangine.

Elle consiste à faire agir sur une coumarine complètement méthoxylée un sel de magnésium arylé. Dans le cas de la pélargonidine, on emploie la dihydroxy 5-7-méthoxy 3 coumarine dont on méthyle les groupements phénoliques libres par le diazométhane (I). Puis on fait agir sur I le p. bromure d'anisyle magnésium (II), qui fixe en 2 un reste phénolique. Du bromure de tétraméthoxypélargonidine (III) obtenu, on arrive par déméthylation au chlorure de pélargonidine (IV), identique au produit naturel.

Le chlorure de cyanidine (VI) sera obtenu en remplaçant le sel de magnésium arylé précédent par le p.iodure de vératryle-magnésium (V), le chlorure de galangidine avec le bromure de phényl-magnésium, le chlorure de moridine avec le sel de magnésium de l'éther diméthylique de la résorcine, etc...

Source : MNHN, Paris



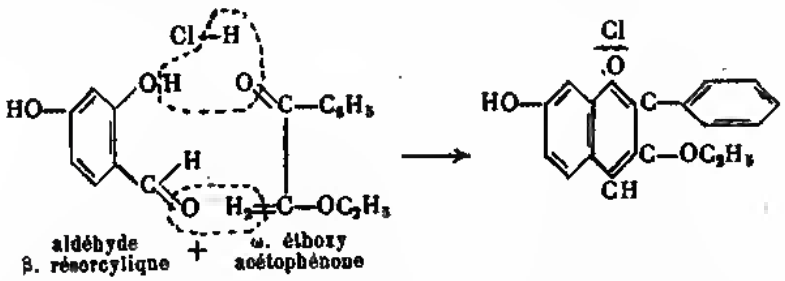
Ce procédé a cependant deux inconvénients :

— il ne peut servir qu'à la synthèse d'anthocyanols méthoxylés ;
— il ne permet pas d'obtenir des anthocyanosides.

### Synthèse de Robinson.

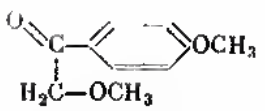
C'est Robinson et son école qui, à partir de 1922, ont mis au point une méthode qui conduit à l'obtention de presque tous les anthocyanols et, dès 1926, à celle des anthocyanosides. Cette méthode, constamment perfectionnée depuis 1924, est donc tout à fait générale et d'une grande souplesse d'adapation.

Son principe consiste à condenser un o-hydroxyarylaldéhyde avec l'ω-éthoxy ou l'ω-méthoxy-acétophénone ou l'un de ses dérivés, sous l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec. On utilise comme solvant l'éther éthylique, l'acide formique, l'acide acétique cristallisable, l'anhydride acétique, etc...

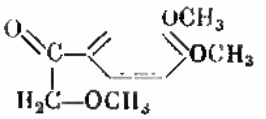



Pour obtenir des dérivés méthoxylés sur le noyau phényle latéral, il suffit de condenser des di ou triméthoxyacétophénones avec l'o.hydroxyaldéhyde.

Source : MNHN, Paris

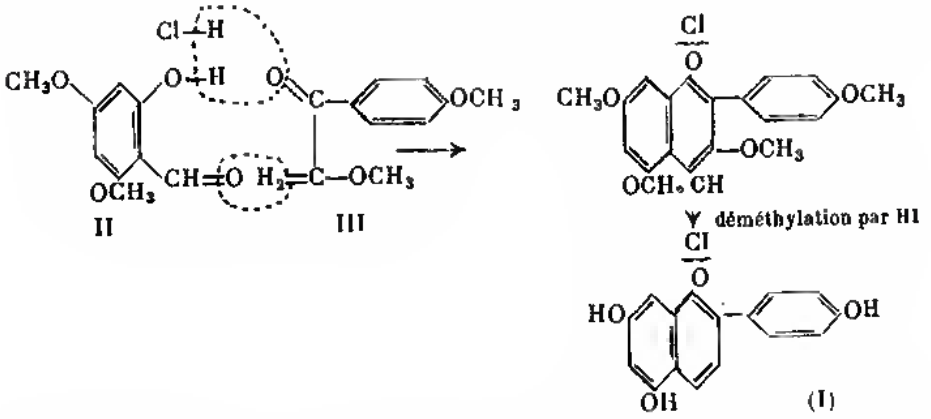


ω. 4 diméthoxyacétophénone



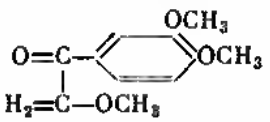
ω. 3-4 triméthoxyacétophénone

Ainsi le chlorure de pélargonidine (I) fut obtenu (Robinson et Pratt, 1924) par condensation du 2-hydroxy-4-6-diméthoxybenzaldéhyde (II) avec l'ω-4 diméthoxyacétophénone (III).

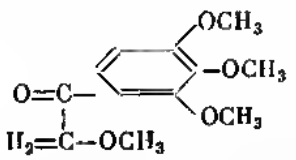



II III (I)

Pour obtenir le chlorure de cyanidine, on condense ce même aldébyde (III) avec l'ω-méthoxyacétovératrone (Robinson et Pratt, 1925) :



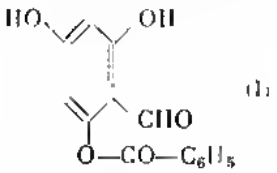
Le chlorure de delphinidine s'obtient en employant l'ω-3-4-5 tétraméthoxyacétophénone :



Pour éviter la nécessité d'une déméthoxylation finale, Robinson et ses élèves ont modifié leur méthode. Les essais réalisés avec le 2-4-6-triacétoxybenzaldéhyde, qui leur ont permis d'obtenir le chlorure de peonidine et divers sels de pyrylium méthoxylés, n'avaient pas été absolument satisfaisants. Aussi adoptèrent-ils et utilisèrent-ils de pré-

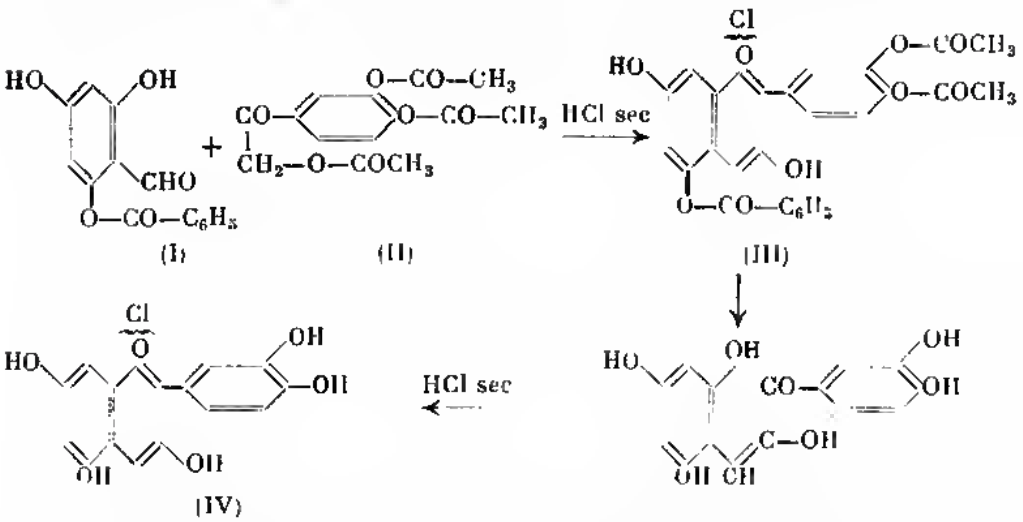
Source : MNHN, Paris

férence, finalement, des dérivés benzoylés tels que l'o-benzoyl-phloroglucinaldéhyde.



(I)

Par exemple, pour faire la synthèse de la cyanidine, (Robinson et Robertson, 1928) on condense cet aldéhyde (I) avec l'ω-chloro-3-4 dihydroxyacétophénone. Le solvant employé est un mélange d'ester acétique et d'alcool. Après avoir fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec, on recueille au bout de 3 jours la 5-benzoylcyanidine (III). Par la soude alcoolique à 8 p. 100 en atmosphère d'azote, on élimine le groupe benzoyle. La chaîne s'ouvre et, quand la saponification est complète, on provoque à nouveau sa fermeture avec HCl sec. On obtient ainsi le chlorure de cyanidine (IV).




(I) (II) (III) (IV)

Ainsi furent préparés les chlorures de pélargonidine, de pæonidine, de malvidine, de delphinidine, d'hirsutidine et de pétunidine.

Afin d'élucider la constitution de la bétanine rattachée aux anthocyanols azotés, G. M. et R. Robinson (1932-1933) ont fait la synthèse de plusieurs sels d'aminohydroxyflavilium. Toujours d'après le même schéma, ils condensèrent l'o.vanilline avec une ω-acétoxy.aminométhoxyacétophénone. Ils obtinrent ainsi divers dérivés aminés, mais sans relations directes avec la bétanine, dont la constitution exacte n'a pu encore être établie.

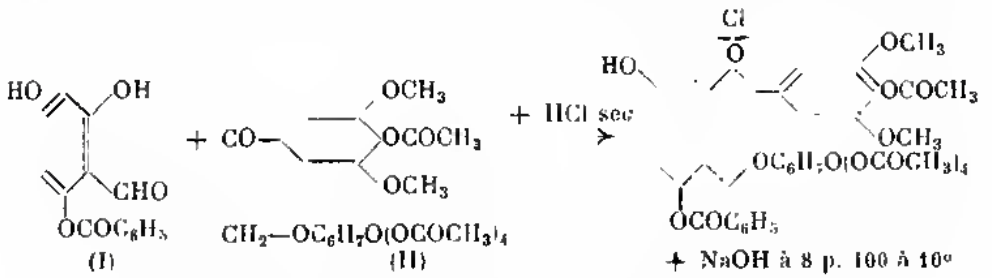
Source : MNHN, Paris

### Synthèse des anthocyanosides.

C'est encore Robinson et son école qui parvinrent à synthétiser beaucoup d'anthocyanosides naturels, en utilisant la méthode employée pour les anthocyanols. Le problème était cependant plus complexe, puisqu'il fallait effectuer la condensation, puis éliminer les groupements acétylés protecteurs sans séparer le glucide de la molécule.

Robinson emploie des glucosides tétraacétylés d'hydroxy-aldéhydes ou des glucosides d'hydroxyacétophénones. La saponification des dérivés acétylés obtenus par la condensation se fait au moyen d'alcalis faibles tels que l'ammoniaque. Après acidulation, on obtient le glucoside libre, semblable au produit naturel.

Le plus souvent, le groupement sucré se trouve en position 3 dans les monoglucosides. Ainsi le 3-monoglucoside de la malvidine ou chlorure d'oenine est obtenu (Lévy, Posternak et Robinson) en condensant l'O.benzoylphoroglucinaldéhyde (I) avec l'ω-O.tétraacétyl-β-glucosidoxy 4-acétoxy-3-5-diméthoxy-acétophone (II).




Le 3 β-glucoside et le 3-galactoside de la pélargonidine s'obtiennent (Nair et Robinson, 1934) par condensation du 2-O.benzoylphloroglucinaldéhyde avec l'ω-(tétracétyl-β-glucosidoxy-(ou galactosidoxy) acétoxy-4-acétophénone.

Pour faire la synthèse du 3-galactoside de malvidine, Bell et Robinson (1934) condensent le 2-O.-benzoylphloroglucinaldéhyde avec l'ω-O-diacétyl-β-galactosidoxy-4 acétoxy-3-5 diméthoxyacétophénone.

Le 3-xyloside de la cyanidine (Mac Dowell, Robinson et Todd, 1934) s'obtient aussi aisément en condensant l'ω-O.-triacétyl-β-xylosydoxy-3-4 diacétoxyacétophénone avec le même aldéhyde. Le xyloside s'hydrolyse rapidement.

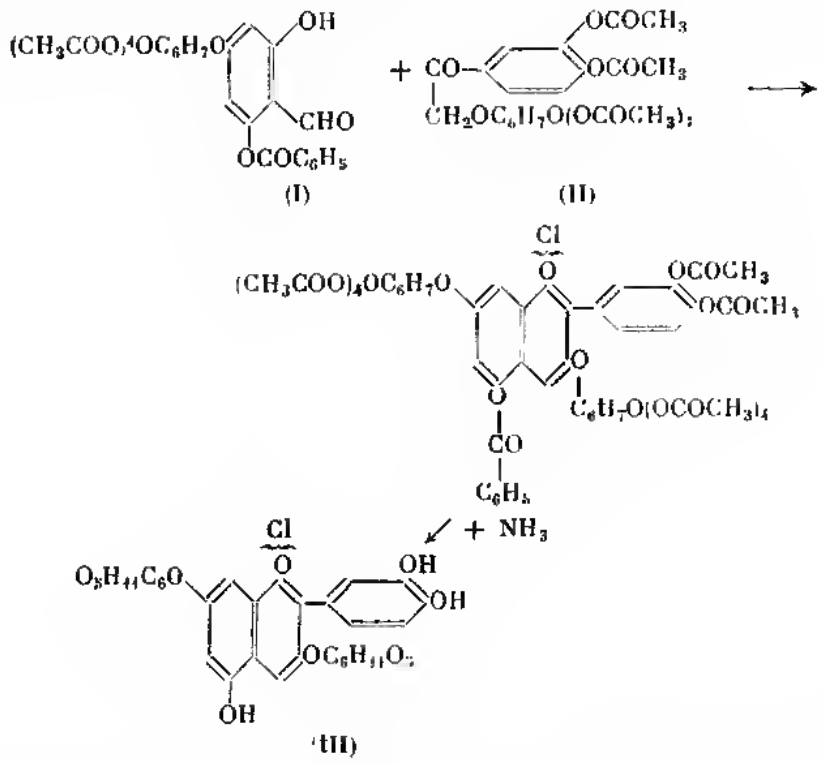
On obtient de la même façon les monoglucosides en position 5 ou en position 7.

Le 5-β-glucoside de la cyanidine est synthétisé au moyen du sel de sodium de l'ω-3-4 triacétoxyacétophénone et du glucoside de l'O.dibenzoylphloroglucinaldéhyde (Léon et Robinson, 1922).

Les diglucosides en 3-5, 3-7 et 5-7 furent tous obtenus selon le même schéma.

Source : MNHN, Paris

Le 3-7 diglucoside de la cyanidine (III) provient (Mac Dowell, Robinson et Todd, 1934) de la condensation du 2-O.-benzoyl-4-tétraacétylglucosidyl-phloroglucinaldéhyde (I) avec l'ω-O-tétracétyl-β-glucosidoxy-3-4 diacétoxy-acétophénone (II).



Pour synthétiser le 3-5 diglucoside de l'hirsutidine (Robinson et Todd, 1932), on utilise le 2-O. tétraacétyl-β-glucosidyl-4-O. méthylphloroglucinaldéhyde et l'ω-O-tétraacétyl-β-glucosidoxy-4 acétoxy-3-5 diméthoxyacétophénone.

Grove, Inubuse et Robinson (1934) ont effectué la synthèse des 3-biosides de la cyanidine.

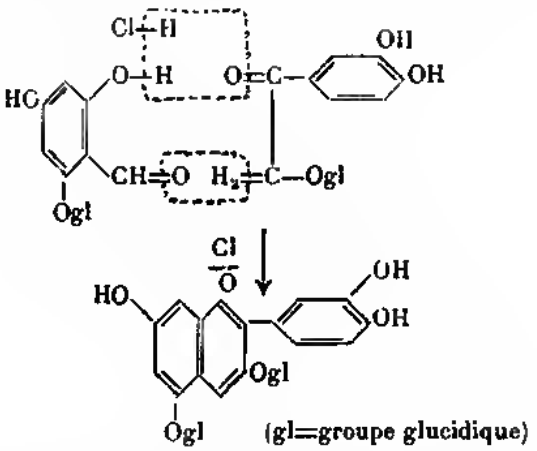
En condensant l'ω-O-heptaacétylcellobiosidoxy 3-4 diacétoxyacétophénone (obtenue en faisant réagir la 3-4 diacétoxyacétophénone et le bromure d'heptaacétylcellobiosidyle en présence de $CO_3Ag$ dans $C_6H_6$) avec le 2-O-benzoylphloroglucinaldéhyde, on obtient le chlorure de 3-O-cellobiosidylcyanidine.

Avec l'ω-O-heptaacétyllactosidyloxy-3-4 diacétoxyacétophénone et le même aldéhyde, on arrive au chlorure de 3-O-lactosidylcyanidine. De même, le chlorure de 3-O-maltosidylcyanidine s'obtient avec l'ω-O-heptaacétylmaltosidyloxy-3-4-diacétoxyacétophénone ; le chlorure de 3-O-gentiobiosidylcyanidine (chlorure de mécocyanine) à partir de l'ω-O-heptaacétylgentiobiosidyloxy-3-4 diacétoxyacétophénone.

Source : MNHN, Paris

Par des procédés identiques, modifiés selon le corps à obtenir, les quatre β-glucosides isomères du chlorure de pélargonidine ont été synthétisés par Léon, Robertson, Robinson et Seshadri (1931).

Il est intéressant de signaler que Robinson (1934) a réussi la synthèse des anthocyanosides sans employer aucun groupe protecteur. Il emploie l'ω-β-glucosidoxy-3-4 dihydroxyacétophénone, obtenue à partir du dérivé hexaacétylé et de Ba $(OH)_2$ dans l'alcool méthylique, abandonné en atmosphère d'hydrogène à la température ordinaire, après addition d'eau pour dissoudre le sel de Ba jaune qui se sépare. Il condense cette acétophénone avec l'$O_2$-β-glucosidylphloroglucinaldéhyde, obtenu à partir du dérivé tétra-acétylé avec Ba $(OH)_2$ aqueux. Le mélange pulvérisé de 0,15 g d'acétophénone et de 0,1 de l'aldéhyde, séché dans le vide à 150°, repris dans 35 cm³ d'acétate d'éthyle sec contenant 1,5 g de Mg $(ClO_4)_2$, saturé avec HCl à 0°, laissé 15 h. à la glacière, précipité par de l'éther sec, est libéré des sels de Mg par digestion répétée avec de l'acétate d'éthyle chaud, puis reprécipité deux fois à partir de l'alcool chaud avec l'acétate d'éthyle et recristallisé à partir d'HCl alcoolique aqueux à 5 p. 100. On obtient ainsi 0,15 g de cyanine, identique au produit naturel.




Signalons pour terminer les synthèses effectuées par Mary et Louis Fieser, en 1941, de pigments du type anthocyanol à partir des naphtohydroquinones. Ils chauffent au bain-marie pendant 45 m. un mélange de naphtohydroquinone et d'aldéhyde méthylrésorcylique dans 60 cm³ d'acide acétique. Ils obtiennent un composé rouge foncé à reflets de bronze. Ils ont préparé toute une série de pigments avec des variantes de cette méthode. Ces produits, qui retiennent $H_2O$ très fortement, contiendraient 2 groupes phénoliques, et seraient des sels d'oxonium du type anthocyanol.

Source : MNHN, Paris

ALGAR (J.) et CAREY (I. P.). — *Proc. Roy. Irish Acad.*, 44, 43 (1937).
ALGAR (J.) et FLYNN (J. P.). — *Proc. Roy. Irish Acad.*, 42, 1-8 (1934).
ALLAN (J.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 125, 2192 (1924).
ASAHINA (Y.) et INUBUSE (M.). — *Ber.*, 64, 1256-7 (1931).
BAKER (W.). — *J. Chem. Soc.*, 1381-9 (1933) ; 1953-4 (1934).
BAKER (W.), BROWN (N. C.) et SCOTT (J. A.). — *J. Chem. Soc.*, 1922-27 (1939).
BAKER (W.), MORGAN (W. M.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 374-5 (1933).
BAKER (W.), POLLARD (A.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 1468-73 (1929).
BAKER (W.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 127, 1424 ; 1981 (1925).
BAKER (W.), ROBINSON (R.) et SIMPSON (N. W.). — *J. Chem. Soc.*, 805-7 (1937).
BALLIO (A.) et POCCHIARI (F.). — *Gazz. Chim. ital.*, 79, 913-23 (1949).
BEHN (R.). — *Chem. Zentr.*, 1, 1223 (1898)). *D. R. P.*, 95, 901 (19-5-1897).
BELL (J. C.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 813 (1934).
BOCKMUHL (M.) et BARTHOLOMÄUS (E.). — *U. S. P.*, 2, 224-807 (10 décembre 1940) (*Chem. Abstr.*, 35, 2159).
BULOW (C.) et coll. — *Ber.*, 34, 1189 et 3919 (1901) ; 36, 190 (1903).
CHAVAN (J. J.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 368 (1933).
COMBES (R.). — *C. R. Acad. Sci.*, 157, 1002 (1913) ; 158, 272 (1914).
DECKER (H.) et FELLENBERG (T.). — *Ann.*, 356, 296 (1907).
DOYLE (B. G.), COGAN (F.), GOWAN (J. E.), KEANE (J.) et WHEELER (T. S.). — *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.*, 24, 291-305 (1948)
DUNNE (Miss A. T. M.), GOWAN (J. E.), KEANE (J.), O'KELLY (B. M.), O'SULLIVAN (D.), ROCHE (Miss M. M.), RYAN (P. M.) et WHEELER (T. S.). — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1252-59.
FIESER (M.) et FIESER (L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1572 (1941).
FUJISE (S.) et MITSUI (S.). — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 9, 24-6 (1934) ; *Ber.*, 71, 912-15 (1938) ; *J. Chem. Soc. Japan*, 59, 849-52 (1938).
FUJISE (S.) et SASAKI (H.). — *Ber.*, 71, 341-4 (1938).
GROVE (K. E.), INUBUSE (M.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 1608 (1934).
HARPER (S. H.). — *J. Chem. Soc.*, 595-8 (1942) ; 1424 (1939).
HORII (S.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, 59, 495-9 (1939).
HUTCHINS (W. A.) et WHEELER (T. S.). — *J. Chem. Soc.*, 91-4 (1939) ; *Current Sci. India*, 6, 605 (1938).
HUZIZE (S.) et TATSITA (H.). — *Ber.*, 74, 275-8 (1941).
IYER (R. N.) et VENKATARAMAN (K.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 23, 278-282 (1946).
IYER (R. N.), SHAH (K. H.) et VENKATARAMAN (K.). — *Current Sci.* (India), 18, 404-06 (1949).
JOSHI (P. C.) et VENKATARAMAN (K.). — *J. Chem. Soc.*, 1769-71 (1934).
KIMURA (Y.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, 58, 415-21 (1938).
KONDO (K.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, 52, 353-7 (1932).
KONDO (K.) et SEGAWA (H.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, 52, 358 (1932).
KOSTANECKI (V.) et coll. — *Ber.*, 31, 1757, 2953 (1898) ; 32, 2448 (1899) ; 33, 330, 1988, 3410 (1900) ; 34, 1449 (1901) ; 37, 784, 1402, 2096, 2625, 2634, 2803, 2819, 3167 (1904) ; 38, 931 (1905) ; 39, 625 (1906) ; 40, 2669 (1907) ; 45, 1701 (1912).
KOSTANECKI (V.) et SZABRANSKI (W.). — *Ber.*, 37, 2634-2819 (1904).
LEON (A.), ROBERTSON (A.), ROBINSON (R.) et SESHADRI (T. R.). — *J. Chem. Soc.*, 2672-2701 (1931).
LEON (A.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 2221-24, (1932).
LEVY (L. F.), POSTERNACK (T.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 2701 (1931).
MAC DOWELL (R. H.), ROBINSON (R.) et TODD (A. R.). — *J. Chem. Soc.*, 806 (1934).
MAHAL (H. S.), RAI (H. S.) et VENKATARAMAN (K.). — *J. Chem. Soc.*, 1769-71 (1934) ; 866-868 (1935).
MAHAL (H. S.) et VENKATARAMAN (K.). — *J. Chem. Soc.*, 1767 (1934) ; *Current Sci. India*, 2, 214 (1933).
MITTER (P. C.) et MAITRA (S. S.). — *J. Indian Chem. Soc.*, 13, 236-9 (1936).
NAIR (P. V.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 1611-14 (1934).

Source : MNHN, Paris

NAKAZAWA (K.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, 59, 495-9 (1939).
NARASIMHACHARI (N.), ROW (L. R.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 27, 37-43 (1948).
NARASIMHACHARI (N.) et SESHADRI (T. R.). *Proc. Indian Acad. Sci.*, 27, 223-39 (1948).
OKAY (S.). — *Rev. Faculté Sci. Univ. Istanbul*, 12, 89-106 (1947) (*Chem. Abstr.*, 42, 2684).
OYAMADA (T.). — *J. Chem. Soc. Japan*, 55, 1256-61 (1934).
PERKIN (W. H.), ROBINSON (R.) et TURNER (J.). — *J. Chem. Soc.*, 93, 1088 (1908).
RABATE (J.). — *J. Pharm. Chim.*, 8e série, 17, 433 et 474 (1933).
RAJAGOPALAN (S.), ROW (L. R.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 23, 97-101 (1946).
RANGASWAMI (S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 9, 7-9 (1939) ; *ibid.*, 28, 98-102 (1948).
RAO (P. S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 23, 97-101 (1946).
REICHEL (L.) et SCHICKLE (R.). — *Ann.*, 553, 98-102 (1942).
REICHEL (L.) et STEUDEL (J.). — *Ann.*, 553, 83-97 (1942).
ROBINSON (R.). — *Ber.*, 67, 85 (1934).
ROBINSON (G. M.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 1439-45 (1932) ; 25-9 (1933).
ROBINSON (R.) et PRATT (D.). — *J. Chem. Soc.*, 121, 1577-85 (1922) ; 125, 188 (1924) ; 127, 166-175 (1925).
ROBINSON (R.), PRATT (D.) et NOLAN (T. J.). — *J. Chem. Soc.*, 129, 1968 (1926).
ROBINSON (R.) et ROBERTSON (A.). — *J. Chem. Soc.*, 129, 1713 (1926) ; 133, 1526 (1928).
ROBINSON (R.) et TODD (A. R.). — *J. Chem. Soc.*, 2293 (1932).
ROW (L. R.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 21, 130-33 (1945).
RUSSELL (A.) et CLARK (S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2651-8 (1939).
SAIYAD (I. Z.), NADKARNI (D. R.) et WHEELER (T. S.). — *J. Chem. Soc.*, 1737-9 (1937).
SASTRI (V. D. N.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 23, 134-9 (1946) ; 24, 238-42 et 243-53 (1946).
SATHE (V. R.) et VENKATARAMAN (K.). — *Current Sci.* (India), 18, 373 (1949).
SEKA (R.) et PROSCHE (G.). — *Monatsh.*, 69, 284-91 (1936).
SESHADRI (T. R.) et coll. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 25, 417, 432, 444 (1947) ; 26, 13, 18 (1947) ; 27, 37, 85 (1948) ; 28, 1-18, 31 (1948).
SESHADRI (T. R.) et VENKATESWARLU (V.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 13, 404 (1941) ; 17, 16-19 (1943).
SHINODA (J.) et SATO (S.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, 48, 109-117, 933-7 (1928).
SHRINER (R. L.) et HULL (C. S.). — *J. Org. Chem.*, 10, 228-31 (1945).
SPÄTH (E.) et LEDERER (E.). — *Ber.*, 63, 743-8 (1930).
TATUTA (H.). — *J. Chem. Soc. Japan*, 61, 1048-50 (1940).
VIRKAR (V. V.) et WHEELER (T. S.). — *Current Sci. India*, 7, 107 (1938).
WESSELY (F.), KORNFELD (L.) et LECHNER (F.). — *Ber.*, 66, 685-7 (1933).
WILLSTÄTER (R.) et KINDLER (W.). — *Ber.*, 57, 1938-44 (1924).
WILLSTÄTER (R.) et MALLISSON (H.). — *Sitz. ber. Preuss. Akad. Wiss.*, 769-77 (1914).
WILLSTÄTER (R.) et SCHMIDT (O. T.). — *Ber.*, 57, 1944-50 (1924).
WILLSTÄTER (R.) et ZECHMEISTER (L.). — *Sitz. ber. Preuss. Akad. Wiss.*, 886-93 (1914).
ZEMPLEN (G.) et BOGNAR (R.). — *Ber.*, 75, 645-9, 1040-3 et 1043-7 (1942).
ZEMPLEN (G.), BOGNAR (R.) et MECHNER (J.). — *Ber.*, 77, 99-108 (1944).
ZEMPLEN (G.), BOGNAR (R.) et THIELE (K.). — *Ber.*, 77, 446-51 (1944).
ZEMPLEN (G.), FARKAS (L.) et BIEN (A.). — *Ber.*, 77, 452-7 (1944).
ZEMPLEN (G.) et MESTER (L.). — *Ber.*, 75, 1298-1301 (1942).

Source : MNHN, Paris

# LES RELATIONS QUI UNISSENT LES PIGMENTS BENZOPYRANIQUES AUX AUTRES CONSTITUANTS VÉGÉTAUX.

Comme nous l'avons dit en étudiant leur constitution, les pigments flavoniques et anthocyaniques dérivent d'un même noyau fondamental, le 2-phényl-benzopyranne, d'une part par des oxydations ou des déshydrogénations en 3 et 4 du noyau pyrannique, d'autre part par la présence d'oxhydryles phénoliques libres ou méthylés.

Cette constitution permet de rattacher ces pigments à tout un groupe de substances naturelles qui existent dans les plantes comme constituants plus ou moins répandus. C'est ainsi que l'on retrouve le noyau fondamental des anthocyannes et des flavones [groupe du chromanne (I)] dans les coumarines (II), les benzalcoumaranones (III), les chalcones (IV), les catéchols (V) et les tanins catéchiques, les phlobatanins, les xanthones (VI), les colorants du groupe de la brésiline et de l'hématoxyline (VII), etc...

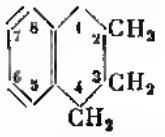
Tous ces dérivés forment donc un important groupe naturel, dont chaque type est plus ou moins fréquent, et dont beaucoup participent à la coloration des végétaux. Aussi était-il logique de penser que cette analogie de structure dépendait de relations biochimiques étroites et que la nature établissait elle-même, dans la biosynthèse de ces corps, une filiation certaine.

Cependant, si les synthèses au laboratoire semblent confirmer cette hypothèse, et si l'on a pu ainsi réaliser les passages d'un type à un autre, il serait imprudent d'affirmer que la nature suit les mêmes étapes idéales. Les processus biochimiques des êtres vivants sont profondément différents des méthodes de la chimie pure. Bien que les enzymes végétaux puissent réaliser les mêmes réactions d'oxydation, de réduction ou d'hydrolyse, les mécanismes par lesquels ils agissent sont tout autres, et il serait téméraire d'assimiler les résultats de leur action à ceux des réactions de laboratoire.

Mais il n'en est pas moins vrai que, si l'on tient compte de ces réserves, l'étude des rapports qui unissent les différents types de cette famille chimique peut apporter des résultats importants, ne serait-ce qu'en suggérant des hypothèses de travail qui pourront servir de base à l'expérimentation physiologique.

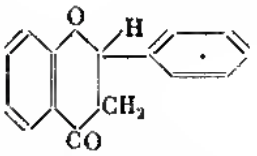
Source : MNHN, Paris

**I. — Groupe du Chromanne.**

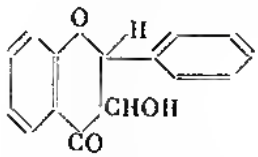


Au groupe du chromanne appartiennent les tocophérols (vitamines E). Nous laisserons de côté ces substances qui s'éloignent des limites de notre sujet.

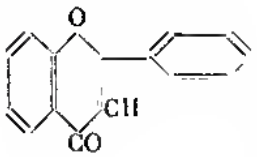
Flavanone



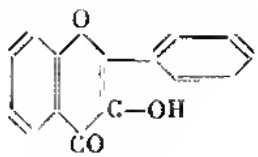
Flavanonol



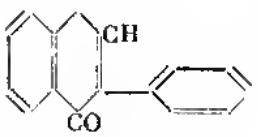
Flavone



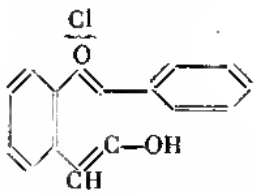
Flavonol



Isoflavone

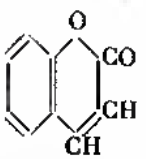


Anthocyanol

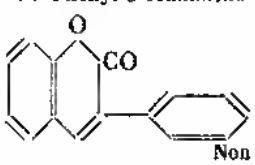


**II. — Groupe de l'α pyrone.**

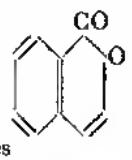
A. Coumarine



B. Phényl-3-coumarine



C. Isocoumarine



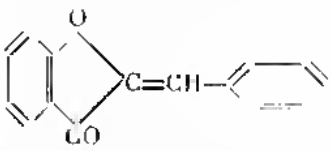
Non naturelles

Les coumarines sont répandues dans beaucoup de végétaux (Fève Tonka, Mélilot, etc...).

**Glucosides de *Fraxinus*.... = 7-hydroxycoumarine.**
**Esculétine (*Æsculus*)..... = 7-8 dihydroxycoumarine.**
**Daphnétine ..... = 6-7 dihydroxycoumarine.**
**Umbelliférone (*Citrus*) ..... = 5-6-7 et 6-7-8 trihydroxycoumarines, ...etc...**

Source : MNHN, Paris

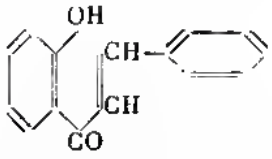
**III. — Benzalcoumaranones.**



Leptosidine = 7 méthoxy 3'.4'.6 trihydroxybenzalcoumaranone.
Leptosine = 6-glucoside de leptosidine, dans *Coreopsis grandiflora* (avec la flavanone correspondante).

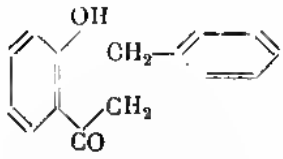
**IV. — Chalcones.**

Chalcone



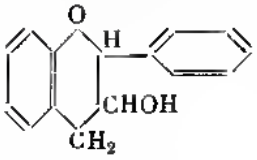
2-6-3'-4' tétrahydroxychalcone = **Butéine.**
Glucoside = **Coreopsine** de *Coreopsis gigantea.*

Hydrochalcone

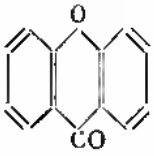


2-4-6-4' tétrahydroxyhydrochalcone = **Phlorétine.**
2-glucoside = **Phlorizine.**

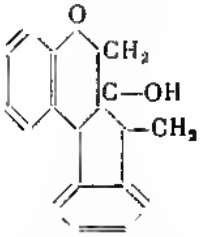
**V. — Catéchol.**



**VI. — Xanthone.**



**VII. — Brésiline. Hématoxyline.**



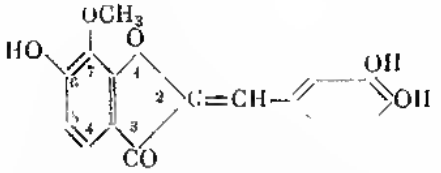
Nous ne savons rien sur les relations possibles, dans la plante, entre les coumarines et le groupe des chromones auxquels appartiennent les pigments flavoniques et anthocyaniques. Leur structure diffère nettement, comme le montrent les formules I et IIA (page 109), en ce que le noyau n'est plus celui du γ pyranne, mais de l'α pyranne. Par contre, leurs méthodes de synthèse sont très voisines et souvent même donnent, suivant les conditions opératoires, soit les coumarines, soit les chromones correspondantes.

Ainsi l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur les ortho-hydroxyacétophénones donne en même temps les coumarines et les chromones. De même, la condensation des esters d'acides β-cétoniques avec des phénols en présence d'anhydride phosphorique (réaction de PECHMANN modifiée par SIMONIS (1916), conduit comme produit principal soit à des coumarines, soit à des chromones, suivant la nature du phénol et de l'ester β-cétonique employés.

Source : MNHN, Paris

Les coumarines, comme les chromones, se retrouvent dans de nombreuses plantes, et parfois sous forme de glucosides tels les glucosides de *Fraxinus*, formés par l'union d'un glucide avec les 5-6-7 ou 6-7-8 trihydroxycoumarines, ceux d'*Orchis*, de *Melilotus*, de *Melittis*, d'*Asperula*, etc...

On ne connaît qu'une seule benzalcoumaranone extraite des plantes : c'est la leptosidine, 7 méthoxy-3'-4'-6 trihydroxybenzalcoumaranone :



isolée par Geissman et Heaton (1944) de *Coreopsis grandiflora* Nutt. ainsi que son glucoside, la leptosine, et en même temps que la flavanone correspondante, la 8 méthoxy-3'-4'-7 trihydroxyflavanone.

Tout récemment, Geissman et Fukushima (1948) ont montré que l'oxydation des 2-hydroxychalcones par l'eau oxygénée en milieu alcalin donnait des flavonols si la position 6 de la chalcone n'était pas substituée, tandis que l'on obtenait comme produit principal la benzalcoumaranone si un méthoxyle est présent en 6. Il est donc possible que des recherches plus complètes montrent l'existence de benzalcoumaranones dans un certain nombre d'autres végétaux, et établissent la possibilité de relations biochimiques entre ces deux types de substances, soit directement, soit par l'intermédiaire des chalcones correspondantes.

On a pu isoler en effet dans un certain nombre de plantes des chalcones, soit libres, comme la butéine de *Butea frondosa* (2-4-3'-4' tétrahydroxychalcone), soit sous forme de glucoside (coréopsine ou glucoside de la butéine, isolée par Geissman de *Cosmos sulphureus*) (Price, 1939).

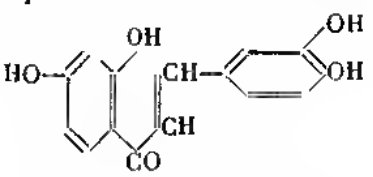
Dans ce même *Butea frondosa*, on trouve aussi la butine, la flavanone correspondant à la butéine (7-3'-4'-trihydroxyflavanone), soit libre, soit sous forme de glucoside, la butrine, (Lal et Dutt, 1935), que Rao et Seshadri ont montré être un 3'-7-diglucoside de la butéine (1941). Il est curieux de noter que la chalcone butéine n'a été trouvée jusqu'ici que dans les Composées (*Coreopsis gigantea* et *C. grandiflora*) et seulement, parmi les autres familles, dans une Légumineuse, *Butea frondosa*.

Il existe donc, entre ces divers types de pigments, non seulement des relations structurelles chimiques, mais aussi des relations biochimiques caractérisées par l'apparition de pigments des types chalcone, benzalcoumaranone et flavanone ayant le même degré d'oxydation, donc la même structure fondamentale, donnant des réactions colorées comparables (pigments jaunes formant des sels rouges) et sans doute reliés les uns aux autres génétiquement.

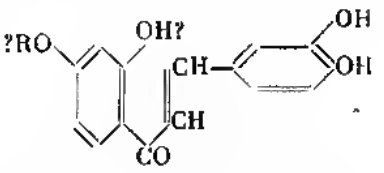
Source : MNHN, Paris

La double liaison de la chaîne aliphatique intermédiaire des chalcones est parfois hydrogénée dans les hydrochalcones, par exemple dans la phlorétine ou 4-7-4'trihydroxyhydrochalcone. L'analogie avec les flavanones à noyau pyronique hydrogéné est ici encore plus nette, mais le groupe chromophore —CO—CH = CH — a disparu et ces dérivés ne sont plus colorés.

Les formules suivantes explicitent nettement toutes ces relations chimiques :

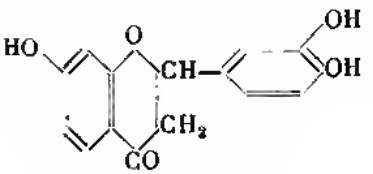


**Butéine.**
**2-4-3'-4' tétrahydroxychalcone.**

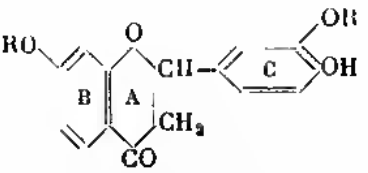


**Coréopsine.**
**2 ou 4 glucosides de la Butéine.**

**CHALCONE.**

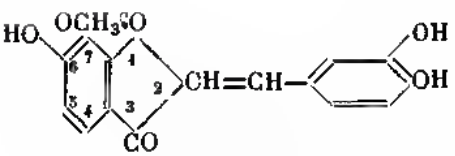


**Butine.**

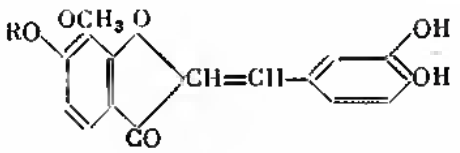


**Butrine.**
**3'-7 diglucoside de la Butine.**
**R = glucide = glucose.**
**1er glucoside avec glucose sur le noyau C.**

**FLAVANONE.**

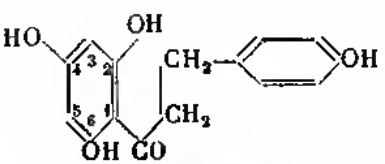


**Leptosidine**
**de *Coreopsis grandiflora*.**

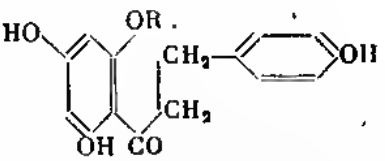


**Leptosine.**
**6-glucoside de la Leptosidine.**

**BENZALCOUMARANONE.**



**Phlorétine**
**(dihydronaringénine).**



**Phlorizine.**
**2-glucoside de la Phlorétine.**

**HYDROCHALCONE.**

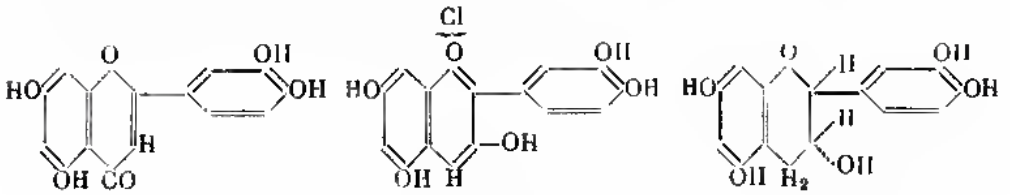
Source : MNHN, Paris

Les relations d'ordre synthétique entre les orthohydroxychalcones et les flavanones sont encore plus étroites (voir synthèse des flavones, p. 85). Il semble du reste qu'il puisse s'établir un véritable équilibre entre les unes et les autres, et il n'est pas impossible qu'un tel équilibre soit réalisé dans la plante comme il se produit *in vitro*. Comme nous l'avons vu, cette transformation des 2-hydroxychalcones en flavanones et en flavonols est à la base de la synthèse de ces derniers pigments.

La réduction de la fonction carbonyle dans les flavones, avec déshydrogénation du noyau pyronique, aboutit aux anthocyanols. Si au contraire on hydrogène complétement dans les flavonols ce même noyau pyronique, y compris le carbonyle en para, on obtient les catéchols, constituants de nombreux végétaux et que l'on a pu isoler en particulier d'*Acacia Catechu*, d'*Uncaria Gambir*, etc...

Cette hydrogénation du noyau pyronique avec formation d'une fonction alcoolique secondaire entraîne une assymétrie complexe de la molécule ; en fait, on connaît six isomères, trois cis et trois trans, respectivement d, l, et dl. Les uns correspondent aux trois catéchols d, l et dl, les autres aux épicatéchols d, l, et dl.

Ces relations de structure entre les pigments flavoniques et les catéchols se doublent d'une activité physiologique vitaminique P, rattachée comme nous le verrons, par certains auteurs aux flavanones, par d'autres aux épicatéchols. On a, d'autre part, pu réaliser le passage par voie chimique des épicatéchols aux flavones et des catéchols aux isoflavones (voir FREUDENBERG, KARIMULLAH et STEINBRUNN, 1935) par l'intermédiaire des éthers méthyliques, et inversement la réduction poussée de la cyanidine par ce même auteur lui a permis d'obtenir le d-l épicatechol (FREUDENBERG, FIKENTSCHER, HARDER et SCHMIDT, 1925). L'oxydation du catéchol en cyanidine a été réalisée par APPEL et ROBINSON (1935) sur l'éther tétraméthylique, puis par LAVOLLAY et VIGNAU (1943) sur le catéchol ou l'épicatéchol.




Les catéchols existent en abondance, sous forme plus ou moins condensée, dans les tanins dits catéchiques. Ces tanins se retrouvent souvent, dans la cellule végétale, mêlés aux flavones et aux anthocyannes (KARSTENS, 1939) ou mêmes combinés avec eux (GUILLERMOND, 1933). Voir co-pigments p. 140).

Il faut enfin signaler que, d'aprés REICHEL et BURKART (1938), les anthocyanols peuvent être réduits en catéchols par la levure en fermentation, bien que les produits aient été isolés seulement sous for-



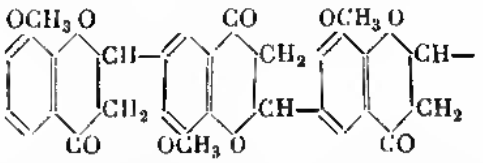
Source : MNHN, Paris

me amorphe. Les feuilles rouges d'automne du raisin sauvage contiennent de la cyanidine et du catéchol (phlobaphène). Du reste, l'oxydation des anthocyanols par l'eau oxygénée (KARRER et DE MEURON, 1952) aboutit à des polydepsides plus ou moins compliqués.

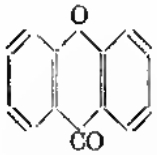
Selon FREUDENBERG, il existerait dans les plantes d'autres substances du type catéchol, ne différant entre elles, comme les flavones et les anthocyanols, que par la position des OH qu'elles contiennent. Ainsi une substance extraite de *Pistacia Lentiscus* donne par fusion alcaline de l'acide gallique et du phloroglucinol, et serait le catéchol correspondant à la myricétine et à la delphinidine. De même une substance extraite de l'écorce de Quebracho, qui donne par fusion alcaline du résorcinol et de l'acide protocatéchique, serait le catéchol correspondant à la fisétine.

L'analogie de constitution n'implique cependant pas que, dans la plante, les catéchols dérivent des flavones ou des anthocyannes, ou inversement. Bien que ces transformations soient possibles, aucune preuve certaine de leur existence n'a encore été apportée (voir p. 118).

Le noyau benzopyronique spécifique des flavones se retrouve peut-être aussi comme constituant fondamental des lignines, dont le rôle dans la plante est si grand. RUSSEL (1947) serait parvenu à obtenir par synthèse un polymère de la 8-méthoxydihydrobenzopyrone, qui possède des propriétés physiques et chimiques semblables à celles de la lignine. Selon cet auteur, la lignine des angiospermes possède probablement une structure de ce type, avec le noyau de l'éther 1-3 diméthylique du pyrogallol rattaché au précédent. Il propose le modèle suivant :



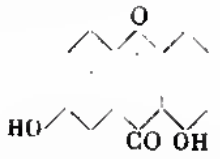

Nous serons très brefs sur les autres pigments dans lesquels on retrouve le noyau benzopypronique, parce que leur constitution s'éloigne notablement de celle des flavones et que leurs relations avec ces dernières sont plus lointaines. Citons seulement les pigments xanthoniques, dérivés de la xanthone



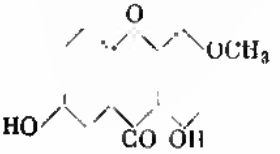

dans laquelle il existe un noyau benzopyronique, mais avec le deuxième noyau benzénique accolé aux carbones 2 et 3 du noyau pyrone.

Source : MNHN, Paris

Le cycle xanthonique se trouve dans certaines substances naturelles comme l'euxanthone

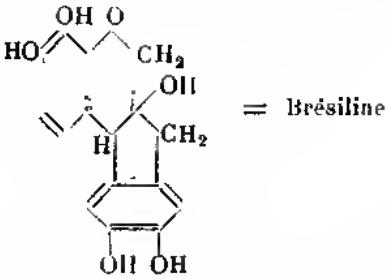


du jaune indien, existant sous forme de conjugué glycuronique dans l'urine des vaches nourries de feuilles de Manguier, et la gentisine



de la racine de gentiane.

Le noyau du chromanne se retrouve aussi dans les matières colorantes des bois colorants (bois du Brésil, bois de Campêche, etc...). Ainsi la brésiline et l'hématoxyline des bois rouges et bleus (bois de Campêche, *Hœmatoxylon Campechianum*) résulte de la condensation d'un hydroxychromanne et d'un noyau indane :



Cette formule montre l'analogie structurelle avec les flavonols.

La coloration des végétaux est donc, pour sa part la plus importante, sous la dépendance d'un groupe de substances étroitement apparentées du point de vue chimique. Il reste à établir que de telles relations unissent ces mêmes pigments *in vivo*, et que la biosynthèse dans la plante se base sur des analogies comparables. Nous verrons dans un autre chapitre que ceci est loin d'être démontré.

*
**

Appel (H.) et Bobinson (R.). — *J. Chem. Soc.*, 1935, 426.
Bargellini (G.). — Congresso naz. Chim. pura e applicata, Atti 3, 134-49 (1930).
Freudenberg (K.), Fikentscher (H.), Harder (M.) et Schmidt (O.). — *Ann.*, 444, 135-145 (1925).

Source : MNHN, Paris

FREUDENBERG (K.), KARIMULLAH et STEINBRUNN (G.). — *Ann.*, 518, 47-49 (1935).
GEISSMAN (T. A.) et HEATON (C. O.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 486 (1944).
GEISSMAN (T. A.) et FUKUSHIMA (D. K. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1686 (1948).
GUILLERMOND (A.). — *C. R. Soc. Biol.*, 112, 648 (1933).
KAERSTENS (W. K. H.). — *Rec. Trav. Botan. Néerland.*, 36, 85-179 (1939).
KARRER (P.) et de MEURON (G.). — *Helv. Chim. Acta*, 15, 507-12 et 1212-17 (1932).
LAL (J. B.) et DUTT (S.). — *J. Indian Chem. Soc.*, 12, 262-7 (1935).
LAVOLLAY (J.) et VIGNAU (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, 217, 86-88 (1943).
PRICE (J. R.). — *J. Chem. Soc.*, 1017-8 (1939).
RAO (P. S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 14, 29 (1941).
REICHEL (L.) et BURKART (W.). — *Ann.*, 536, 164 (1938).
RUSSEL (A.). — *Science*, 106, 372 (1947).
SIMONIS (H.). — Die Cumarine. Stuttgart (1916).
WEILL (P.) et DUCKERT (R.). — *Traité de Chimie Organique*, XI, 933, Masson, édit., Paris (1945).

Source : MNHN, Paris

# FORMATION DES PIGMENTS BENZOPYRANIQUES DANS LES PLANTES.

La genèse des pigments benzopyraniques dans les végétaux peut être envisagée de trois points de vue notablement différents. On peut tout d'abord rechercher à partir de quels constituants végétaux et par quels mécanismes chimiques se forment les noyaux caractéristiques de ces pigments, et ces pigments eux-mêmes. On peut ensuite préciser le rôle des divers facteurs physiologiques internes, c'est-à-dire propres à la plante, dans la genèse et l'apparition des couleurs. On peut enfin rechercher quelle est l'influence, sur ces couleurs, des facteurs biologiques externes, tels que la température, l'insolation, etc... Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'étudier successivement chacun de ces aspects particuliers du problème général de la formation des anthocyannes et des flavones.

## A. — Biogenèse.

Connaissant la constitution des pigments flavoniques et anthocyaniques et les rapports qu'ils présentent entre eux et avec d'autres composés voisins, on ne s'étonnera pas que de nombreuses théories aient été proposées pour expliquer leur processus de formation. Il semblait assez logique en effet de penser que ces produits se formaient à partir de produits voisins préexistants ou coexistants dans la plante, sous l'influence de réductions, d'oxydations ou d'autres réactions biochimiques.

### Formation à partir des tanins.

C'est une des premières hypothèses qui ait été émise ; elle est basée sur l'existence, dans le suc cellulaire de nombreux végétaux, de substances incolores (chromogènes) qui rougissent par oxydation, et sur les analogies chimiques qui ont été établies entre les tanins catéchiques d'une part, et le noyau des anthocyanols et des flavones d'autre part.

Gautier (1892), Overton (1899), Mirande (1907), Laborde (1908) et bien d'autres se rangèrent à cette opinion ; on trouvera d'ailleurs dans le livre d'Onslow une bibliographie complète de cette question, du point de vue historique. Certaines observations histophysiologiques paraissent en faveur de cette hypothèse ; ainsi Goris (1914) a remarqué que les cellules des feuilles qui rougissaient étaient celles qui donnaient les réactions du tanin. Guillermond (1933) a signalé dans diver-

Source : MNHN, Paris

ses cellules des granulés formés d'un complexe anthocyanne-tanin et Politis (1948) a décrit des corpuscules spéciaux, les tanninoplastes, qui produisaient des anthocyanosides.

Un certain nombre de faits chimiques appuient aussi cette hypothèse.

Au laboratoire, Freudenberg (1925) avait réussi à réduire le chlorure de cyanidine en dl épicatéchol par hydrogénation catalytique. Appel et Robinson (1935) réalisent la réaction inverse, en faisant agir du brome en solution dans le dioxane sur le tétraméthyléther de la bromocyanidine ; on obtient le chlorure de cyanidine après déméthylation. Robinson se demanda alors si l'oxydation des catéchols en dérivés anthocyaniques ne serait pas réellement un processus naturel de formation. Mais, dit-il, les preuves de l'oxydation du catéchol lui-même en cyanidine dans la nature ne sont pas suffisantes.

Lavollay et Vignau (1943) parvinrent à oxyder directement le catéchol en cyanidol, sans protéger les oxhydryles phénoliques, en employant divers agents d'oxydation ; par exemple le persulfate de potassium, et en opérant dans l'acide sulfurique concentré.

Mais les résultats obtenus au laboratoire ne suffisent pas pour faire admettre une évolution semblable dans la plante. Aussi Karstens (1939), qui a étudié sur le sarrasin rouge la possibilité de formation de substances anthocyaniques à partir des tanins, conclut-il qu'il n'y a aucune relation entre ces substances.

### Formation à partir des pigments flavoniques.

#### A) Par oxydation.

Palladin, en 1908, émit l'hypothèse que les pigments se formaient dans les plantes à partir de « chromogènes » de nature glucosidique qui seraient transformés par l'oxygène de l'air, grâce à une oxydase, en substances colorées auxquelles cet auteur attribuait un rôle respiratoire ; le chromogène n'existerait pas à l'état libre, mais à l'état de prochromogène qui, par hydrolyse, donnerait le chromogène. Les dérivés flavoniques, si répandus dans les plantes, pouvaient constituer ces chromogènes.

La théorie de la transformation par oxydation des flavones en anthocyanols a été soutenue par de nombreux auteurs (Wheldale-Onslow, (1911), Keeble et coll. (1912-1913), Koslowski (1936), Jonesco (1922) etc.). Ils se sont basés surtout sur des essais physiologiques ou des tests biochimiques, et la plupart n'ont pas identifié avec toute la sécurité nécessaire les produits de départ et les pigments formés. Quand on sait avec quelle facilité des substances colorées se forment par l'oxydation de nombreux constituants végétaux, et à quelles difficultés se heurtent la séparation et l'identification des anthocyanols et de leurs glucosides, on comprend combien l'interprétation des expériences physiologiques ou biochimiques doit être réservée.

Source : MNHN, Paris

B) Par réduction.

Lorsque les magnifiques recherches de Willstäter et de ses collaborateurs (1914-1918) eurent établi définitivement la constitution des anthocyanols et des anthocyanosides, il devint évident que si les flavones sont bien les chromogénes à partir desquels se forment les anthocyanols, ceux-ci ne peuvent provenir que d'un processus de réduction.

Combes, en 1913, avait déjà signalé l'obtention d'un anthocyanol par réduction d'une flavone, en acidifiant par l'acide chlorhydrique et en ajoutant de l'amalgame de sodium. En sens inverse, en oxydant l'anthocyanoside d'*Ampelopsis* par l'eau oxygénée, il obtenait, par oxydation, une flavone, ce qui confirmait son hypothèse.

Cette transformation *in vitro* des flavones en pigments anthocyaniques fut confirmée par les recherches de Kleble, Armstrong et Jones (1913), qui estiment qu'une réduction doit précéder l'action des ferments oxydants. De même, les recherches physiologiques de Chaze (1933) dans les graines de certaines espèces de graminées telles que l'*Hordeum*, le *Triticum*, l'avoine, le seigle, montrérent que les pigments flavoniques adsorbés sur les grains d'aleurone étaient transformés en anthocyanosides pendant la germination.

Mais si la théorie de la réduction flavonique est exacte, on devrait observer dans une plante donnée une correspondance chimique stricte entre les flavones et les anthocyanols ; on aurait ainsi la pélargonidine à partir du kaempferol, la cyanidine à partir de la quercétine et la delphinidine devrait provenir de la myricétine. En réalité, il n'en est pas toujours ainsi; par exemple, dans *Delphinium Consolida*, on a trouvé de la delphinidine et du kaempférol au lieu de la pélargonidine attendue. Les fleurs d'*Antirrhinum majus* contiennent de la lutéoline et de l'apigénine, et un glucoside de cyanidine, l'anthirrinine, qui ne leur est pas relié. Cependant, comme Sando et ses collaborateurs l'ont montré, (1935-1937), la correspondance exacte est assez fréquente. En outre, dans une plante, plusieurs flavones peuvent coexister et l'une d'elles seulement subir la réduction. Il est même tout à fait logique de constater l'absence de la flavone correspondant à un anthocyanoside donné, si c'est précisément cette flavone qui est transformée en anthocyanoside et si la transformation est quasi complète.

Dans un mélange de flavones et de flavonols comme il s'en trouve fréquemment dans une plante, il n'est pas étonnant que l'une n'ait pas été isolée, si elle est en petite quantité.

Il est encore possible qu'un flavonol puisse être réduit alors que les flavones qui l'accompagnent, comme la lutéoline et l'apigénine par exemple, ne puissent se transformer à cause de l'absence d'oxhydryle en 3 (Sando et coll., 1935).

Noack (1921) avait émis l'hypothèse qu'un tel processus de formation ne s'appliquerait qu'aux espèces où la pigmentation semble conditionnée par la lumière, la réduction des flavonols se faisant alors

Source : MNHN, Paris

par voie photochimique. ZANONI (1938) pense que, là même où il n'y a pas de flavonols au stade préchromatique, alors qu'au moment de la pigmentation ils sont très abondants (comme dans *Victoria regia* étudiée par NOACK), on peut admettre que ceux-ci représentent toujours un stade précurseur de la formation de l'anthocyanoside. Dans *Iris germanica*, GUILLERMOND (1931) a signalé la présence, dans les vacuoles cellulaires, de flavonols dont les uns persistent dans la cellule alors que d'autres seraient transformés successivement en anthocyanosides.

Etant donné l'abondance des composés flavoniques dans les plantes, une réduction ou une hydrogénation de ces derniers peut être en rapport avec l'intensité des réactions hydrogénantes endocellulaires (ZANONI, 1938). Si l'on tient compte du mécanisme des réactions respiratoires, il se ferait une activation, sous l'action des ferments déshydrogénants, de l'hydrogène de certains substrats tels que les glucides, et sous l'influence du ferment respiratoire de WARBURG une activation de l'oxygène qui devient accepteur de l'hydrogène libéré. Des substances telles que le glutathion, les flavines, l'acide ascorbique, des dérivés de l'orthoquinone serviraient d'intermédiaires temporaires comme accepteurs d'hydrogène, et ils céderaient ensuite celui-ci. Les flavonols pourraient aussi jouer un rôle dans cette chaîne de réactions, donnant lieu à un équilibre flavonol $\rightleftharpoons$ anthocyanol. ZANONI a déterminé également dans de nombreuses expériences que le « métabolisme basal » de la plante est nettement plus intense dans les tissus pigmentés par les anthocyanosides, et que d'autre part il est augmenté par la lumière. Cet effet, qui peut se relier aux conceptions de NOACK, ferait osciller les concentrations des deux composants du système. Nous aurons l'occasion, à la fin de ce chapitre, de parler à nouveau de l'effet de la lumière sur la formation du pigment.

Si l'hypothèse de la formation des anthocyanols à partir des flavones est logique et basée sur des faits chimiques positifs, il faut reconnaître qu'aucune preuve certaine de la réalité d'un tel processus dans la plante n'a été apportée.

Il est cependant bien établi qu'il existe dans les plantes, à côté des substances flavoniques, et sans doute indépendamment d'elles, des substances incolores qui peuvent facilement se transformer en anthocyanols ou en anthocyanosides. Ce sont les « précolorants » de KARRER (1945), les « leuco-anthocyanosides », responsables en particulier du rougissement des feuilles à l'automne.

Ce nom de « leuco-anthocyanosides » a été donné dès 1920 par ROSENHEIM à une substance blanche, amorphe, de nature glucosidique, soluble dans l'eau et qu'il avait extraite des jeunes feuilles de vigne. Traitée par l'acide chlorhydrique à 20 p. 100 à chaud, elle donne une matière colorante ayant les caractères d'un anthocyanol. ROSENHEIM, comme ensuite JONESCO (1923), les considérait comme des glucosides des pseudo-bases des anthocyanols.

Ces chromogènes existeraient dans la plante à l'état de dihydrodérivés, et leur transformation en matière colorante n'est pas toujours

Source : MNHN, Paris

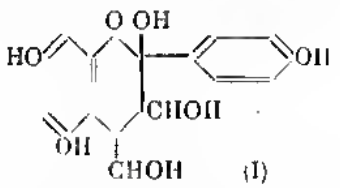
réalisée. Ils sont plus répandus que les pigments eux-mêmes, et on peut les trouver dans presque toutes les parties de la plante.

Il est frappant de constater que, par ébullition de ces chromogènes, on obtient des dérivés de la cyanidine dans 84 p. 100 des cas. On retrouve donc pour ces substances, comme pour les autres pigments benzopyroniques, cette prédominance du squelette de l'acide protocatéchique avec ses deux oxhydryles en 3' et 4' sur le noyau latéral ; nous en verrons un peu plus loin tout l'intérêt.

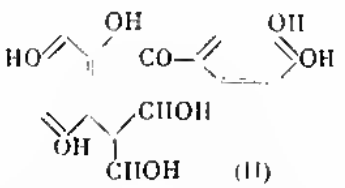
Par contre, comme pour les flavones, on ne retrouve pas toujours une correspondance absolue entre les anthocyanosides ou les anthocyanols d'une plante et les pigments qui peuvent être formés à partir des chromogènes existant dans cette plante.

D'après G. M. et R. Robinson (1933), le terme de leucoanthocyanosides proposé par Rosenheim, impliquant la réduction d'une matière colorante, n'est pas exact, car le leuco-anthocyanoside et l'anthocyanoside seraient au même stade d'oxydation. D'autre part, leur degré de stabilité envers l'action des acides minéraux éliminerait l'hypothèse de Rosenheim, d'après laquelle ces substances seraient les glucosides des pseudo-bases des anthocyanols.

Pour éviter ces difficultés, G. et R. Robinson proposent les formules suivantes pour les leuco-anthocyanosides :




(I)




(II)

Le groupe —CHOH —CHOH— est en position 3-4 dans le cycle pyranique. Le générateur du chlorure de cyanidine est alors représenté par la formule (I), forme tautomère en cycle fermé de la forme (II). Il faut donc, pour que se fasse la conversion en anthocyanol, une déshydratation (perte de l'oxhydryle en 4 et de l'H en 3). Comme l'oxhydryle en 4 est en position β par rapport à un groupe carbonyle, ce processus s'effectue certainement dans la direction qui aboutit à la formation d'un sel de flavylium plutôt qu'à celle d'une flavone. Les groupes oxhydryles des leuco-anthocyanosides peuvent porter des résidus glucidiques ou être acylés. Certains leuco-anthocyanosides ne sont pas complètement solubles dans l'eau ; on les obtient sous forme colloïdale et, après floculation, ils deviennent insolubles. Il est probable que, dans ces cas, la molécule précurseur de l'anthocyanol est liée à un polysaccharide, (par exemple dans *Eucalyptus marginata*).

G. M. et R. Robinson (1935), qui les ont particulièrement étudiés, distinguent dans une première catégorie ceux qui sont insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques usuels ou donnent des solutions colloïdales ; dans la deuxième catégorie, ceux qui sont solubles dans

Source : MNHN, Paris

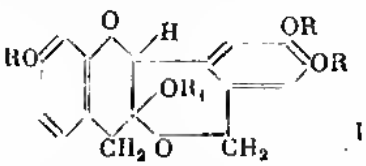
l'eau et ne sont pas extraits de leur solution aqueuse par l'acétate d'éthyle ; enfin ceux qui peuvent être extraits de leurs solutions aqueuses par l'acétate d'éthyle.

Ceux de la deuxième catégorie seraient des glucosides ou des diglucosides relativement simples, tandis que ceux de la 3e catégorie ne posséderaient pas de groupes sucrés et devraient être considérés comme des leuco-anthocyanols.

La méthode la meilleure pour l'isolement des leucoanthocyanosides est le traitement du matériel végétal par l'alcool chlorhydrique à 5 p. 100 à l'ébullition. Mais l'isolement de ces substances est très difficile, et leur constitution chimique mal connue. Bien souvent il est possible d'identifier l'anthocyanol ou l'anthocyanoside qui en dérive, sans isoler le chromogène lui-même ; c'est ainsi que Mrs G. M. Robinson (1937) a pu isoler de la gomme de *Butea frondosa* du chlorure de cyanidine, provenant du dérivé leuco, mais sans avoir réussi à isoler ce dernier. Il a fallu, dans ce cas, un « tour de main » consistant à traiter la gomme à l'air par une solution aqueuse bouillante d'acide picrique ; l'ébullition à l'air, ou une oxydation préalable, est indispensable pour que l'anthocyanol se forme.

Les seuls leuco-anthocyanols qui aient été isolés avec des critères suffisants de pureté paraissent être le peltogynol de *Peltogyne porphyrocardia* (G. M. et R. Robinson, 1935) et la cyanomaclurine d'*Artocarpus integrifolia* (Appel et Robinson, 1935). Le cœur des bois de Peltogyne et Copaiflora, brun clair quand il vient d'être coupé, prend à l'air et à la lumière une couleur rouge pourpre très particulière. G. M. et R. Robinson isolèrent, par extraction des macérations aqueuses par l'acétate d'éthyle, une substance cristalline $C_{16}\ H_{14}O_6$, dextrogyre, qu'ils nommèrent peltogynol. Ils montrèrent que ce corps était formé par l'union d'un noyau résorcinol et d'un noyau catéchol 4-5 disubstitué, un des substituants étant un $CH_2\ OH$ ou un CHO.

Le peltogynol présente beaucoup d'analogies avec la fisétinidine ; étant donné les réactions communes aux deux produits, G. M. et R. Robinson (1935) proposent pour le peltogynol la formule I,

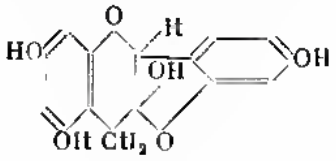



I

qui est celle d'un dihydroanthocyanol, dans lequel l'état d'oxydation est stabilisé par le groupe céto acétalisé en 3. Cette formule, et l'idée que la formation des anthocyanols à partir de ces corps se ferait par une oxydation, sont proposées par Robinson comme hypothèses de travail. Il suggère aussi que l'un des groupes OH d'une chaîne glucidique soit lié au groupe carbonyle en 3 dans le noyau pyranique, par une structure semi-acétalique.

Source : MNHN, Paris

La formule proposée par APPEL et ROBINSON pour la cyanomaclurine est du même type, avec un carbonyle énolisé en 3.



Le simple chauffage à 95° en présence d'une solution de carbonate de soude la transforme en morinidine que l'on peut isoler comme chlorure.

Il faut faire observer que les formules ci-dessus préconisées par les ROBINSON apparaissent nettement différentes de celles qu'ils avaient proposées en 1933. En particulier, la formule dihydroanthocyanol est incompatible avec l'hypothèse d'après laquelle les anthocyanosides et les leuco-anthocyanosides seraient au même stade d'oxydation. Du reste les ROBINSON précisent bien en 1935 qu'une oxydation est nécessaire pour transformer le leuco-anthocyanol en anthocyanol.

Les faits que nous venons de passer en revue montrent tout l'intérêt qu'il y a à établir un inventaire systématique des plantes, d'après les pigments et les chromogènes qu'elles renferment. C'est ce qu'ont fait R. et G. M. ROBINSON en 1935, puis BANCROFT et RUTZLER en 1938 et RUTZLER en 1939, d'un point de vue nettement différent.

Ces auteurs, dans leurs mémoires de 1938 et 1939, étudiant en particulier le rougissement automnal des plantes, ont recherché la répartition des « chromogènes » possibles pour les pigments anthocyaniques. Ils pensent que, contrairement aux idées de R. et G. ROBINSON, la réduction des flavones intervient en même temps que la transformation des leuco-anthocyanosides, et que suivant les cas l'un ou l'autre mécanisme prédomine, ou au contraire qu'ils interviennent tous deux simultanément.

Ainsi certaines plantes qui rougissent en automne contiennent des flavones et pas de leuco-anthocyanosides. D'autres au contraire n'ont pas de flavones, mais seulement des leuco-anthocyanosides. La vigne vierge japonaise (*Ampelopsis*) par exemple contiendrait les deux substances simultanément.

BANCROFT et RUTZLER, pendant le rougissement des feuilles à l'automne, ont analysé les feuilles vertes avant l'apparition du rouge, afin de savoir de quelle substance provenait l'anthocyanoside.

Ayant étudié 84 espèces de plantes appartenant à 50 genres différents, RUTZLER arriva à la conclusion suivante : 84 p. 100 des plantes contenaient des flavones ou des leuco-anthocyanosides. Dans 38 p. 100 de ces plantes, les flavones étaient seules présentes ; dans 14 p. 100, on trouvait des leuco-anthocyanosides seulement. Enfin, les deux substances coexistaient dans 48 p. 100 des cas. La distribution botanique des précurseurs est irrégulière ; en effet, alors que dans le

Source : MNHN, Paris

genre *Evonymus* toutes les espèces contenaient un leuco-anthocyanoside, au contraire dans le genre *Forsythia* six espèces seulement possédaient des flavones. D'après ces expériences, on voit que dans la moitié des cas environ où coexistent les deux précurseurs possibles, on ne peut affirmer lequel donne naissance au pigment.

A la suite des publications de BANCROFT et RUTZLER, R. et G. ROBINSON, en 1939, ont précisé leur position dans le problème des précurseurs des pigments anthocyaniques. Tout d'abord, les travaux de WILLSTÄTER et d'EVEREST sur la réduction des flavones se limitent à des expériences de laboratoire et n'ont aucunement la prétention de donner une réponse à la question de la biogénèse du pigment dans la plante. D'autre part, R. et G. ROBINSON n'ont jamais affirmé que les anthocyanosides courants dérivent toujours des leuco-anthocyanosides. Leurs recherches ont montré qu'il existait une classe de produits naturels, assez difficiles à transformer en anthocyanols, très répandus dans la nature et que l'on pouvait transformer en anthocyanols ou en anthocyanosides au laboratoire. Aucun véritable leuco-anthocyanoside n'a été isolé jusqu'à présent ; on sait seulement que la cyanomaclurine et le peltogynol sont des substances de ce type. L'état d'oxydation de ces substances ne peut être précisé tant que l'on ne les aura pas isolées et purifiées. Si ROBINSON a émis l'hypothèse que le leuco-anthocyanoside est au même stade d'oxydation que la cyanidine qu'il produit, cependant il y aurait des leuco-anthocyanosides à un stade d'oxydation inférieur, et c'est alors que la théorie de l'oxydation pourrait s'appliquer dans la biogénèse de la plante.

Il ne faut pas opposer ce processus d'oxydation, démontré *in vitro*, à la théorie de la réduction des flavonols. D'ailleurs, la formation du pigment à partir des leuco-anthocyanosides ne se produirait qu'occasionnellement, et non pas comme un « mécanisme standard ». Elle représenterait plutôt un système auxiliaire de formation qui agirait particulièrement dans le rougissement des feuilles à l'automne ou lorsque la pigmentation est consécutive à une blessure ou à un traumatisme. La réduction des flavonols ne doit pas être exclue dans certains cas spéciaux, mais elle ne correspond sans doute qu'à un processus exceptionnel. Du reste il ne faut pas confondre tous les chromogènes incolores trouvés dans les plantes avec les leuco-anthocyanosides.

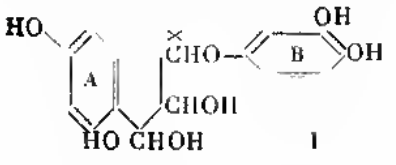
Cette mise au point de G. et R. ROBINSON montre que ce problème est loin d'avoir reçu une solution définitive.

### Formation à partir de petites molécules.

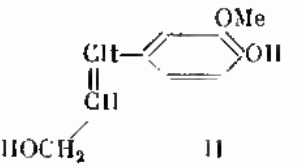
On peut du reste l'envisager d'un tout autre point de vue, comme l'avait fait ROBINSON dès 1921. Cet auteur (1936), constatant que tous les pigments à structure benzopyronique avaient un squelette fondamental à 15 atomes de carbone, supposa qu'ils dérivaient d'une structure de base ayant la forme $C_6—C_3—C_6$. Ce système peut être construit à

Source : MNHN, Paris

partir de deux molécules d'hexoses et d'une molécule de triose, par condensations aldoliques avec formation de produits intermédiaires hypothétiques. On peut admettre un intermédiaire hypothétique I :

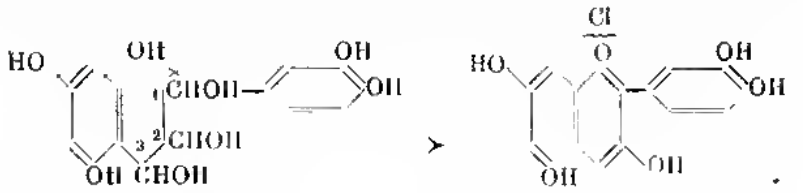



I




II

On trouve les trois atomes de carbone centraux dans différents produits naturels à presque tous les stades d'oxydation. L'oxydation de —CHOH en CO, une déshydratation entre 2 et 3 et la fermeture du cycle aboutiraient aux dérivés de la cyanidine :




Cyanidine

on passerait de même facilement à la lutéoline et à la quercétine. Le processus photosynthétique serait donc une condensation de $C_6$ (B) avec $C_3$ (II), suivie d'une condensation de $C_6$ (B)—$C_3$ avec $C_6$ (A).

Il est intéressant de remarquer que la disposition des groupes phénoliques dans tous les types $C_6$—$C_3$ est la même que dans le noyau B des anthocyanols, des flavonols et des catéchols, et correspond à une structure moléculaire bien définie.

Etant donné ce mécanisme, il pourrait se former simultanément dans la plante des anthocyanosides, des flavones ou des chromogènes du type des leuco-anthocyanosides. En fait, ces substances coexistent le plus souvent, comme l'ont établi BANCROFT et RUTZLER et les recherches génétiques de LAWRENCE et SCOTT-MONCRIEFF (1935). Selon ces derniers auteurs, anthocyanosides et flavones sont produits simultanément dans la plante, à partir de deux substances. L'une, en quantité limitée, constitue un élément structural de tous les pigments. La production de l'autre, en quantité et en qualité, dépend de l'influence et de l'interaction de divers facteurs. Le facteur limité en quantité serait $C_6$(A) à un des stades de son développement ; $C_6$(B)—$C_3$ correspondrait à l'élément variable.

Bien que les voies suivies par le processus de formation des flavones et par celui des anthocyanosides soient partiellement indépendantes, l'hypothèse ci-dessus implique une même probabilité pour l'orientation des groupes phénoliques dans les noyaux aromatiques des deux classes de pigments, ainsi que dans les substances voisines telles que les catéchols. En effet, chez les uns et les autres, les groupes

Source : MNHN, Paris

hydroxyles sont au maximum de trois sur le noyau latéral, et placés le plus généralement en 3', 4' et 5'.

La disposition la plus fréquente est celle dérivée du phloroglucinol pour le noyau A, du catéchol pour le noyau B.

Effectivement, c'est ce type de dérivés oxydés (OH en 3, 7, 5, 3' et 4') qui se retrouve le plus souvent dans les plantes ; les autres en dériveraient par oxydations ou réductions.

Cette hypothèse de ROBINSON (1936) n'a, pas plus que les autres, reçue de confirmation expérimentale. On peut penser du reste que l'emploi des isotopes lourds ou radioactifs pourra permettre d'aborder ce problème sous un angle nouveau, et susceptible d'apporter à l'un ou l'autre des modes de biogénèse des pigments dans la plante une confirmation expérimentale qui fait encore totalement défaut.

En terminant cet exposé général, il faut signaler l'idée émise par REICHEL et SCHICKLE (1942), d'après laquelle les anthocyanosides pourraient se former dans les plantes comme on les réalise au laboratoire, par union des glucosides des orthohydroxyacétophénones avec ceux des p.hydroxybenzaldéhydes ; il est en effet connu que les dérivés de ce type sont fréquents dans les plantes. Mais, ici encore, il n'existe aucune confirmation expérimentale.

### Rôle des actions fermentaires.

Quels que soient les produits intermédiaires à partir desquels se fait la biogénèse, il est bien évident que celle-ci ne peut s'accomplir que grâce à des mécanismes fermentaires.

Il y a déjà fort longtemps que l'on a tenté de relier la présence d'oxydases dans les plantes avec l'apparition des pigments (WHELDALE, 1911).

KARSTENS (1939) signala également dans *Fagopyrum esculentum* la présence de ferments oxydants intervenant dans la formation du pigment ; il avait remarqué que l'acide cyanhydrique et l'hydrogène sulfuré agissaient particulièrement sur ces pigments. BANCROFT et RUTZLER (1938) pensent que la réduction des flavones dans la plante dépend aussi d'une action fermentaire. Il est possible que ces enzymes agissent en même temps que les rayons ultra-violets pour accomplir la réduction *in vivo*. Ces auteurs estiment que si l'on pouvait faire pénétrer ces enzymes dans une partie de la plante, après les avoir concentrés, on en provoquerait le rougissement immédiat. Il est intéressant de noter qu'EDMONSON et THIMANN (1950), dans un travail sur la biogénèse des anthocyanosides, arrivent à la conclusion qu'un enzyme contenant du cuivre participe à la formation de ces pigments.

De même, le passage des leuco-anthocyanosides aux anthocyanols, puis aux anthocyanosides, se ferait par des actions fermentaires, hydrolyse accompagnée parfois d'une oxydation ; il ne s'agit bien entendu que d'une hypothèse. En réalité, nous ne connaissons rien de

Source : MNHN, Paris

certain sur les mécanismes fermentaires qui président à la pigmentogénèse des plantes.

### Rôle des facteurs métaboliques dans la formation des pigments.

La formation des pigments est-elle liée au métabolisme de certaines substances, telles que les glucides, les glucosides, les dérivés azotés du métabolisme protéique, les acides organiques, etc ?...

#### Action des glucides.

De nombreux auteurs ont soutenu que la formation du pigment dépendait de l'accumulation des sucres dans le végétal. Dès 1899, Overton, et en 1905 Katic, cultivèrent certaines plantes en milieu artificiel sucré ; les expériences faites sur de nombreuses Monocotylédones et Dicotylédones donnèrent des résultats positifs.

Combes, en 1910, établit une relation quantitative entre la teneur en glucides et la formation des pigments. La formation des anthocyanosides, de nature glucosidique, est corrélative d'une augmentation des glucosides totaux ; les organes rouges renferment plus de sucres et de glucosides. La production du pigment s'accompagne d'une accumulation, dans les organes pigmentés, de composés glucidiques solubles. Les mêmes constatations ont été faites sur les fleurs de *Cobaea scandens* (Rose, 1914; Jonesco, 1921). Les sucres, très abondants lorsque la fleur commence à peine à se pigmenter, diminuent dans l'organe bien coloré. C'est donc, pour ces auteurs, aux dépens des sucres et non des glucosides préexistants que se forme le pigment. Michel Durand (d'après Jonesco) trouva des résultats analogues en étudiant les feuilles d'*Ampelopsis*.

Plus récemment, Kosaka (1931) étudiant *Abutilon Avicennae* relie aussi la formation du pigment à la présence des sucres. Molisch, Roberts confirment ces conclusions (1937).

Enfin, Edmondson et Thimann en 1947, ont recherché l'influence de divers facteurs physiologiques sur la concentration du pigment de *Spirodela oligorrhiza* (Lemnacées), qui est un diglucoside de cyanidine, en particulier l'action de divers constituants du milieu de culture : saccharose, fructose, etc... Leur conclusion est que le pigment provient de l'accumulation des glucides. Le saccharose agit à la fois sur la concentration du pigment et sur la vitesse de croissance de la plante, le fructose a moins d'action, le glucose encore moins.

Notons que Lippmaa (1924), cultivant certaines plantes sur milieux artificiels sucrés, constata une nette augmentation des anthocyanosides et des caroténoïdes. En même temps, les chloroplastes étaient transformés en chromoplastes, ce qui modifiait la couleur des feuilles. Cet auteur ne pense pas qu'il existe un rapport direct entre la formation du pigment et le métabolisme des sucres, mais il attribue à ce dernier un

Source : MNHN, Paris

rôle indirect comme facteur de « précipitation » dans cette formation.

Cependant, KURT NOACK (1921) n'admit pas le rôle attribué aux sucres par ces auteurs. GLEISBERG (1922) n'obtint pas non plus de résultat positif par des cultures en milieu sucré, utilisant le saccharose comme élément nutritif.

Enfin, bien que FREY-WISSLING et BLANK (1943) aient observé que les pousses du chou-rouge, plus riches en sucre, forment davantage d'anthocyanosides, ils n'admettent pas cependant l'existence d'une relation quantitative et régulière entre les glucides et le taux d'anthocyanosides.

### Action des substances azotées.

WHELDALE en 1931, puis FREY-WISSLING en 1938 ont avancé que les pigments se forment à partir des produits désaminés et décarboxylés des acides aminés, ceux-ci provenant de la dégradation des protides. La migration d'azote plus élevée que la normale s'accompagne d'une diminution ou d'une augmentation des sucres. Ces modifications provoquent un « désaccord physiologique » (N ou C) favorable à la formation des anthocyanosides. Nous verrons plus loin en étudiant l'effet des conditions externes sur la formation du pigment que BANCROFT (1947) a émis l'hypothèse que tout changement tendant à « déstabiliser » la plante accroît la production du pigment.

Les acides aminés décarboxylés et désaminés pourraient donner naissance à des produits secondaires incolores, qui sont ensuite transformés par oxydation. Ainsi toute cause de modification telle qu'apport artificiel de sucre dans une atmosphère débarrassée de $CO_2$, manque de P et N dans la terre, manque d'eau, arrêt de la nutrition par strangulation ou brisure de jeunes pousses ou par blessures, formation de galles par les insectes, etc... augmente les chances de formation du pigment.

SCHULZ (1935) avait constaté une augmentation des anthocyanosides dans les grains d'orge en fermentation ayant une teneur en protéine plus élevée. Le pigment se forme dans les tissus transportant la chlorophylle quand l'assimilation atteint son maximum.

RUTZLER a lui aussi (1941) recherché s'il existait une relation entre le développement des anthocyanosides dans les plantes et l'azote du sol. Les fleurs de la violette africaine, du Géranium et du « Wondering Jew », ainsi que le feuillage de cette dernière plante et de plusieurs autres du genre *Coleus*, et les racines de plants de radis, produisaient plus d'anthocyanosides dans un sol fertilisé par le nitrate d'ammonium, et davantage avec de fortes doses d'engrais azoté. Au contraire les feuilles et les pétioles de *Begonia metallica* et de la violette africaine en produisaient davantage dans un sol non fertilisé ; il en conclut que dans les parties de la plante dans lesquelles l'azote disponible augmente la quantité de chlorophylle, la teneur en anthocyanosides est diminuée ou n'est pas modifiée. Mais dans les parties

Source : MNHN, Paris

de la plante où le taux de chlorophylle ne change pas notablement après addition de nitrate d'ammonium, la quantité de pigment est augmentée par l'engrais azoté.

En opposition avec ces théories viennent les expériences de GLEISBERG (1922) qui trouve une diminution du pigment anthocyanique quand on accroît les éléments nutritifs azotés, et celles de HELLER (1948), d'après lequel le remplacement, dans le milieu nutritif, des nitrates de calcium et de potassium par les chlorures correspondants faisait virer au rouge, par formation d'anthocyanosides, les tissus de la vigne vierge avant qu'ils ne meurent.

Il est possible que le rapport entre anthocyanosides et métabolisme azoté n'ait qu'une importance secondaire, ce dernier n'étant qu'un des aspects du métabolisme général.

### L'influence des facteurs externes sur la pigmentogénèse.

Les conditions externes (lumière, température, insolation, etc...) ont-elles une influence sur la formation des pigments anthocyaniques ?

De toutes les expériences, si nombreuses, faites pour répondre à cette question nous ne retiendrons ici que les principales.

*La lumière* exerce certainement une influence importante sur la formation du pigment, mais il est difficile de préciser si cet effet est direct ou bien s'il s'agit d'une action sur la photosynthèse, qui intervient indirectement en modifiant l'accumulation de certaines substances nutritives ou en favorisant la formation des chromogènes.

D'une manière générale, la lumière semble favoriser l'apparition du pigment, mais l'absence de lumière n'est pas un obstacle absolu à la coloration. Dès 1863, SACHS avait étudié la pigmentation des plantes à l'obscurité et les avait divisées en deux classes : celles qui se colorent normalement à l'obscurité sans exposition préalable à la lumière (Tulipe, Iris, Jacinthe, Crocus) et celles qui ne sont pigmentées que si leurs boutons ont été exposés à la lumière avant leur épanouissement (*Brassica, Papaver, Cucurbita*). Les expériences d'OVERTON et de KATIC sur cultures en milieu sucré confirmèrent cette différence de comportement. Le premier prétendit même que la lumière était indispensable au développement du pigment, mais le second prouva que cette formation se faisait aussi bien à l'obscurité. Le phénomène n'était donc pas identique pour toutes les plantes. Les fruits également se coloreraient en l'absence de lumière (ASKENASY (1876), LAURENT (1890), MÜLLER THURGAU (1882). Les fruits de *Crataegus*, de *Rosa*, de *Sambucus*, les raisins bleus en sont un exemple.

Le plus souvent cependant, la lumière semble avoir un rôle favorable. C'est l'avis de KOSAKA (1931) qui étudia *Chrysanthemum* et *Abutilon* et de KEENER (1924) (sur *Diervilla Lonicera*). La coloration des feuilles à l'automne fut également envisagée à ce point de vue. ABBOTT, dès 1909, avait observé que des feuilles de hêtre rouge qui



Source : MNHN, Paris

sont généralement rouges au printemps, demeuraient vertes si on les enfermait dans des sacs à l'abri de la lumière. Dès qu'on les exposait au soleil, elles rougissaient. GERTZ (1906) avait obtenu des résultats semblables.

Cependant la lumière n'est pas indispensable dans tous les cas à la coloration, tout au moins en ce qui concerne les fruits (ALLEN, 1927). Si les prunes se pigmentent davantage lorsqu'augmente la quantité de lumière, cependant le pigment se forme aussi à l'abri de la lumière solaire. D'accord sur ce point avec les expériences de FINDLEY et ROGERS (d'après BANCROFT, 1947), ALLEN (1927) admet que les pommes, les poires et les pêches ont besoin pour rougir de la lumière solaire, mais que les raisins bleus peuvent s'en passer. Il ne semble pas non plus qu'on puisse établir une relation entre la couleur du jus et celle de la peau du fruit. Le jus des grenades est toujours rouge. Les origines du pigment sont sans doute dans ce cas tout à fait différentes (flavone pour la peau, leuco-anthocyanoside pour le jus) (BANCROFT, 1947).

### NATURE DE LA LUMIÈRE. — DOMAINE SPECTRAL.

La partie du spectre la plus favorable à la coloration se trouve entre 3600 Å et 4500 Å, région d'absorption maxima pour les flavonols, ce qui suggère à PEARCE et STREETER (1931) l'idée que l'énergie lumineuse agit sur le flavonol pour le transformer en anthocyanoside. MIRANDE (1922) avait déjà noté, en observant le développement du pigment dans les écailles du bulbe de *Lilium candidum*, que la partie du spectre la plus active était dans le bleu et l'indigo.

SCHULZ (1935) a soutenu que la formation du pigment dans les couches d'aleurone des Graminées était due à l'effet des radiations ultra-violettes. ARTHUR (1936), employant un arc à vapeur de mercure, étudia la coloration des pommes et constata que celle-ci ne se produisait que dans les cellules de l'épiderme. BRAUN en 1939 obtint la formation d'anthocyanosides sous irradiation par les ultra-violets, mais il l'expliquait comme provenant d'un traumatisme ainsi causé à la plante. Récemment, d'autres auteurs : BUNNING (1939), BIEBL (1943), ont observé un accroissement de la pigmentation sous l'influence des U.V. ; ils attribuent aux pigments un rôle de protection contre ces rayons.

L'action des rayons X a été aussi envisagée et certains résultats ont été obtenus par JOHNSON (1939), MOORE et HASKINS (1935), etc... Enfin, SEMMENS (1931) a transformé les anthocyanosides en anthocyanols en employant la lumière polarisée sur les graines en germination de *Tropaeolum*, de *Geranium* et d'autres plantes.

Il est certain que l'on relève des contradictions entre toutes ces expériences, selon la plante envisagée. Le fait que MOLISCH (1926) ait constaté la formation d'anthocyanosides en l'absence de lumière et plus particulièrement au point végétatif de la racine dans plusieurs

Source : MNHN, Paris

cas, les observations de FREY-WISSLING et BLANK (1943) sur la pigmentation des pousses de chou-rouge se produisant indifféremment à la lumière et à l'obscurité s'opposent aux conclusions de KARSTENS (1939) qui impliquent une réaction photochimique à l'origine de la chaîne des réactions déterminant l'apparition des anthocyanosides, et à celles de KUILMAN (1930), attribuant aussi un rôle essentiel à cette réaction photochimique.

### INTENSITÉ ET DURÉE DE L'ILLUMINATION.

Il faut également tenir compte de l'intensité et de la durée de l'exposition à la lumière. Comme l'avait observé LINSBAUER dès 1908, sur les pousses de *Fagopyrum esculentum*, plante qu'a utilisée KARSTENS pour ses expériences, la production du pigment se ferait sous l'influence du stimulus lumineux et varierait avec les différentes intensités lumineuses et selon la durée de l'illumination. On a d'ailleurs remarqué qu'une illumination de longue durée, telle qu'elle se produit dans les régions polaires, favorise la pigmentation des fleurs et des fruits. Pour FLOREN (1941), la quantité de lumière totale reçue par la plante aurait plus d'importance que l'intensité ; pour THIMANN et EDMONDSON (1949) au contraire, la lumière est essentielle pour la formation continue du pigment, et celle-ci varie directement avec son intensité.

Si l'on admet les hypothèses de BANCROFT et RUTZLER (1938) sur l'origine mixte des pigments anthocyaniques à partir des leuco-anthocyanosides et des flavones, on peut supposer que la photosensibilité d'une flavone est en jeu lorsque le pigment se développe rapidement sous l'action de la lumière, alors que l'hydrolyse d'un leuco-anthocyanoside sous l'action d'un acide est beaucoup plus lente.

On pourrait ainsi établir que lorsque le pigment provient d'une flavone, il ne peut se développer sans l'action des ultra-violets, et que s'il provient d'un précurseur leuco-anthocyanosique, il peut se développer même à l'obscurité.

Dans le bourgeon du coton, par exemple, c'est ce second mécanisme qui doit intervenir, car mis à l'abri de la lumière les pétales sont blancs le premier jour, roses le second et rouges seulement le troisième jour. S'il s'agissait d'une flavone, le bourgeon resterait blanc jusqu'à son épanouissement.

Enfin, si les pigments présents dans la plante ont à la fois les deux origines, il y aura seulement affaiblissement du coloris à l'obscurité.

### TEMPÉRATURE.

BANCROFT (1947) fait d'ailleurs intervenir la température en même temps que la lumière. Les fleurs du Lilas mauve, même à l'obscurité, sont pigmentées, mais à 33°, dans des conditions identiques, elles sont blanches. Dès qu'on abaisse la température ou qu'on expose la fleur à la lumière, il y a coloration.

Source : MNHN, Paris

La température a certainement une influence sur la formation du pigment. Frey-Wissling et Blank (1943) indiquent que la température optima se situe entre 10 et 30°. Blank (1947) pense qu'elle coïncide avec la température la plus favorable au métabolisme de la plante. Floren estime que pendant la période de formation du pigment dans le bouton, qu'il appelle « période sensible », une température de 30 à 35° empêche cette formation dans les fleurs de *Calceolaria hybrida*. Mais *Gloxinia hybrida grandiflora* n'est pas modifiée par une température de 35 à 40°, alors qu'*Hibiscus mutabilis* et *Diervilla coraensis* ont un maximum de coloration vers 32-35°.

D'une manière générale, on a pensé que les basses températures sont des facteurs favorables ; c'est le cas des plantes alpines. Mais beaucoup d'auteurs contredisent cette opinion ; rien de précis n'a donc été établi à ce sujet.

### Rôle de la photosynthèse.

La formation des pigments benzopyraniques est-elle reliée à la photosynthèse ?

Certains auteurs ont observé que les feuilles rouges contenaient moins de chlorophylle par unité de surface que les feuilles vertes. On pensa donc qu'une diminution de la photosynthèse était favorable à la formation du pigment. Cependant, Kuilman (1930) obtint des résultats contradictoires selon les plantes étudiées ; ainsi dans *Paeonia albiflora*, les feuilles rouges contenaient plus de chlorophylle que les feuilles vertes. Nous verrons plus loin (rôle biologique) que le pigment accroît l'absorption de la lumière, plus spécialement des ultra-violets, et que d'autre part les feuilles rouges ont une assimilation égale et parfois supérieure à celle des feuilles vertes.

Sen (1940) a observé une photosynthèse plus intense dans les feuilles rouges d'*Eranthemum*, bien que la teneur en chlorophylle y soit plus faible que dans les feuilles vertes. D'autre part, dans les tissus contenant des anthocyanosides, on a signalé (Zanoni, 1938), une augmentation du potentiel biologique se traduisant par une coloration chlorophyllienne plus intense des organes végétatifs, une élaboration plus active des produits spécifiques de réserve. Par contre, Politis (1928) prétend que dans le fruit vert, alors que l'assimilation chlorophyllienne est intense, il y a retard dans la formation de l'anthocyanoside, sans doute à cause des oxydations qui prédominent.

Dans le cas des feuilles qui rougissent en automne, la formation du pigment commence dans les feuilles riches en chlorophylle puis elle se prolonge parallèlement à la disparition de la chlorophylle et jusqu'à la mort de la feuille (Lipmaa, 1926). Dans ce cas particulier, l'anthocyanoside serait un produit de déchet du métabolisme (Molisch, 1928).

Source : MNHN, Paris

### Facteurs secondaires.

En dehors des facteurs que nous venons d'étudier, et qui sont les plus importants, on peut signaler quelques éléments secondaires ou accidentels.

Le degré hygrométrique de l'air interviendrait surtout dans les pays de la zone tropicale où, pendant la saison sèche, on observe le développement d'une magnifique couleur rouge, qui s'étend bientôt à toutes les feuilles. Mais l'insolation très forte subie par ces plantes pourrait aussi bien être en cause.

Nous verrons que la présence d'acides organiques peut intervenir pour intensifier la coloration, par formation de sels d'oxonium à partir de leucobases incolores.

Certaines expériences tendent à établir que les pigments anthocyaniques se forment en plus grande quantité en présence d'une abondante provision d'oxygène, et que si celui-ci est diminué, on observe une diminution corrélative des pigments (Katic (1905), Combes (1910), Rose (1914), etc...). La théorie de l'oxydation d'un chromogène s'accorde avec cette constatation.

Enfin, tout facteur accidentel tendant à modifier la circulation de la sève, la ralentissant ou l'arrêtant, provoque en certains points une accumulation de produits nutritifs ; on a pensé que la pigmentation pouvait en être favorisée. Il peut s'agir, soit de traumatismes d'origine mécanique, soit d'un état pathologique, soit encore d'une altération causée par l'attaque des insectes. Longley (1935) a noté une modification dans la répartition du pigment au cours d'une infection de la tulipe par un virus mosaïque. Il semble que, dans tous les cas, le pigment n'apparaisse que dans les espèces produisant normalement des anthocyanosides. Griffin (1935) a entrepris toute une série d'expériences sur la formation des pigments provoquée par une incision. Dans *Acer Quercus* et *Rhus glabra*, on trouve au-dessus de l'incision une plus vive pigmentation en même temps qu'une forte accumulation de sucres. Dans les plantes qui ne produisent habituellement pas d'anthocyanosides, aucune coloration n'apparaît, qu'il y ait ou non accumulation de sucres au-dessus de l'incision.

De nombreux auteurs ont observé une augmentation de la pigmentation dans les tissus produisant des galles, ou infectés par d'autres parasites (*Cercospora beticola, Ustilago Zeae, Ustilago violacea*, etc...).

Solacolu et Constantinescu (1937) ont pu provoquer la formation de pigment anthocyanique par des injections d'acide indole-3-acétique à des plants de Ricin. Des pommes sur lesquelles on a pulvérisé une solution de thiocyanate se sont colorées intensément (Dustman et Duncan (1936), Reger (1944).

Pour Robinson (1936), la pigmentation varie avec l'activité photosynthétique consécutive aux changements saisonniers, et avec les divers types de blessures de la plante, celles-ci pouvant avoir une

Source : MNHN, Paris

cause purement mécanique ou être déterminées par des champignons parasites qui communiquent une maladie à la plante. Dans de telles conditions, les hydrates de carbone et les autres produits synthétiques tendraient à s'accumuler, sous l'action de l'obstacle qui s'oppose au courant de la sève.

Notons qu'il faut prendre garde de ne pas assimiler à des pigments anthocyaniques des pigments de toute autre nature qui apparaissent chez la plante malade. C'est ainsi que NIERSTEIN (1919) a établi, après une étude chimique, que le pigment de la galle rouge de *Quercus pedunculata* est très différent d'un anthocyanoside.

Plus récemment, DUFRENOY (1945) a donné une autre explication des effets produits par les blessures et le parasitisme. Les changements de coloration observés seraient dus à un défaut dans l'enchaînement des mécanismes de respiration intracellulaire. Dans les tissus normaux, celle-ci implique une déshydrogénation des composés phénoliques et de nouveau leur hydrogénation, contrôlées par des enzymes amenant une oxydation irréversible en mélanines, tanins, etc... Il s'agirait d'une respiration décompensée. L'infection des fleurs d'*Azalea* par *Ovultinia azalea* provoque l'oxydation des constituants de la cellule, principalement des anthocyanols et des acides organiques avec augmentation de la quantité d'anthocyanols et polymérisation en une substance foncée. L'infection de la canne à sucre par *Colletrichum falcatum* détermine la secrétion par la cellule de composés phénoliques qui se polymérisent en dérivés d'anthocyanosides rouges.

En conclusion, la formation des pigments anthocyaniques ne peut être attribuée à un facteur isolé, mais à l'action complexe d'un certain nombre de facteurs internes et externes. Cependant il semble que, de toutes les observations faites, une idée intéressante soit à retenir. Toute modification, d'origine interne ou externe, qui trouble le métabolisme normal de la plante favorise la formation du pigment. Une variation de la photosynthèse, de la température, de l'éclairement, une augmentation dans l'apport des glucides modifient la pigmentation. L'absence de certains éléments dans le sol, tels que calcium, potassium, phosphore, déterminerait aussi une augmentation de la coloration ; d'une manière générale, l'insuffisance de matières nutritives dans le sol concourerait au même résultat. En somme, toute perturbation dans le métabolisme de la plante la « déstabiliserait » (selon BANCROFT) et se révélerait favorable à la production des anthocyanosides.

***

ABBOTT (G.). — *Nature*, 80, 429 (1909).
ALLEN (F. W.), MAGNESS (J. R.) et HALLER (M. H.). — *Calif. Agr. Expt. Sta. Bull.*, 428, 1-41 (1927).
APPEL (H.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 426-8 et 752-5 (1935).
ARTHUR (J. M.). — *Contr. Boyce Thompson Inst.*, 4, 1-18 (1932). Radiation and anthocyanin pigments. Biological effects of radiation, Vol. II, 1109-18 (1936) (*in* BLANK, p. 273).

Source : MNHN, Paris

ASKENASY (E.). *Bot. Ztg.*, 34, 1-7, 27-31 (1876) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 249).
BANCROFT (W. D.) et HUTZLER (J. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2738-43 (1938).
BANCROFT (W. D.). — *Science*, 98, 99 (1943) ; *J. Phys. Colloid. Chem.*, 51, 1078 (1947).
BIEBL (R.). — *Protoplasma*, 37, 566-8 (1943).
BLANK (F.). — *Botan. Rev.*, 13, 242-317 (1947).
BRAUN (W.). — *Beitr. Biol. Pfl.*, 26, 331-98 (1939).
BUNNING (W.). — Die Physiologie des Wachtums und der Bewegungen (1939).
CHAZE (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 196, 952-5 (1933).
COMBES (R.). — *Rev. Gen. Bot.*, 22, 177-212 (1910) ; *C. R. Acad. Aci.*, 157, 1002-5 (1913).
DUFRENOY (J.). — *Biodynamica*, 5, 309-24 (1945).
DUSTMAN (R. B.) et DUNCAN (I. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1511-14 (1936).
EDMONSON (Y. H.) et THIMANN (K. V.). — *Am. J. Rot.*, 34, 598 (1947) ; *Arch. Biochem.*, 22, 33-53 (1949) et 25, 79-90 (1950).
EVEREST (A. E.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 88, 326-32 (1914).
FLOREN (G.). — *Flora*, 35, 65-100 (1941).
FREUNDENBERG (K.). — *Ann.*, 444, 135 (1925).
FREY-WISSLING (A.). — *Naturwissenchaften*, 26, 624-8 (1938).
FREY-WISSLING (A.) et BLANK (F.). — *Ber. Schweiz. Bot. Ges.*, 53 A, 550-78 (1943).
GAUTIER (A.). — *C. R. Acad. Sci.*, 114, 623-9 (1892).
GERTZ (O.). — Studier öfver anthocyan. Thesis, Lund (1906) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 210).
GLEISBERG (W.). — *Ber. Höher. Staatl. Lehranst. Obst Gartenbau Proskau*, 1920-1, 87-93 ; (*Chem. Abstr.*, 19, 3289).
GORIS (A.). — Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides chez les végétaux. Lechevalier, édit., Paris. 385 p. (1914).
GRIFFIN (A.). — *Butler Univ. Botan. Studies*, 3, 139-40 (1935).
GUILLERMOND (A.). — *C. R. Acad. Sci.*, 193, 112-14 (1931) ; *C. R. Soc. Biol.*, 112, 648-51 (1933).
HELLER (R.). — *C. R. Soc. Biol.*, 142, 768-769 (1948).
JOHNSON (E. L.). — *Plant Physiol.*, 14, 782-95 (1939).
JONESCO (S.). — *C. R. Acad. Sci.*, 173, 850 (1921) ; *Ann. Sci. Nat. Bot.*, 4, 301-403 (1922) ; *C. R. Acad. Sci.*, 175, 904 (1923).
KARRER (P.). — Traité de Chimie Organique, XVIII, p. 519. Masson édit., Paris (1945).
KARSTENS (W. K. H.). — *Rec. Trav. Bot. Neerl.*, 36, 85-179 (1939).
KATIC (D. L.). — Beitrag zur Kenntnis der Bildung des roten Farbstoffs in vegetativen Organen der Phanerogamen. Inaug. Dissert., Halle (1905) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 96).
KEEBLE (F.) et ARMSTRONG (E. F.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 85, 214-18 (1912).
KEEBLE (F.), ARMSTRONG (E. F.) et JONES (W. N.). — *Proc. Roy. Soc. London*, 87, 113-31 (1913).
KEENER (A. E.). — *Am. J. Bot.*, 11, 61-77 (1924).
KOSAKA (H.). — *J. Dept. Agr. Kyushu Univ.*, 2, 208-40 (1929) ; 3, 29-45 et 99-119 (1931) ; *Bot. Mag. Tokyo*, 66, 551-560 (1932).
KOZLOWSKI (A.). — *Science*, 83, 465 (1936).
KUILMAN (L. W.). — *Rec. Trav. Bot. Neerl.*, 27, 287-415 (1930).
LABORDE (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 146, 1411-13 (1908) ; 147, 753-55 et 993-5 (1908).
LAURENT (E.). — *C. R. Soc. Roy. Bol. Belgique*, 29, 71 (1890).
LAVOLLAY (J.) et VIGNAU (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, 217, 87-8 (1943).
LAWRENCE (W. J. L.) et SCOTT-MONCRIEFF (R.). — *J. Genetics*, 30, 155-326 (1935).
LAWRENCE (W. J. L.) et PRICE (J. R.). — *Biol. Rev.*, 15, 35-8 (1940).

Source : MNHN, Paris

LINSBAUER (L.). — *Wiesner Festschrift*, Wien, 421-36 (1908) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 91).
LIPMAA (T.). — *Schr. Naturf. Ges. Univ. Jurjeff*, 24, 1-104 (1924) ; *S. B. Naturf. Ges. Jurjew*, 30, 58-111 (1924) (*in* BLANK, p. 280). *Ber. Deut. Bot. Ges.*, 46, 267-77 (1928) (*in* BLANK, p. 278).
LONGLEY (L. E.). — *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 33, 674-7 (1935).
MIRANDE (M.). — *C. R. Acad. Sci.*, 143, 413-16 (1906) ; 175, 429-30 (1922).
MOLISCH (H.). — Pflanzenbiologie in Japan auf Grund eigener Beobachtungen (1926) ; *Ber. Deut. Bot. Ges.*, 46, 311-17 (1928). Der Einflusseiner Pflanze auf die andere. Allelopathie (1937) (*in* BLANK, p. 270).
MOORE (C. N.) et HASKINS (C. P.). — *J. Hered.*, 26, 349-55 (1935).
MÜLLER-THURGAU (H.). — Weinbaucongress zu Dürkheim a.d.H. (1882) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 89).
NIERENSTEIN (M.). — *J. Chem. Soc.*, 115, 1328-32 (1919).
NOACK (K.). — *Ber. Deut. Bot. Ges.*, 39 (1921) ; *Z. Bot.*, 14, 1-74 (1922).
OVERTON (E.). — *Jahrb. wiss. Bot. Leipzig*, 33, 171-231 (1899) ; *Nature*, 59, 296 (1899) (*in* BLANK, p. 272).
PALLADIN (W.). — *Ber. Deut. Bot. Ges.*, 26, 389-94 (1908) ; *Bioch. Z.*, 18, 151-206 (1909).
PEARCE (G. W.) et STREETER (L. R.). — *J. Biol. Chem.*, 92, 741-9 (1931).
POLITIS (J.). — *Praktika Akad. Athenon*, 3, 440-1 (1928) ; *C. R. Acad. Sci.*, 226, 1465 (1948).
REGER (M. W.). — *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 45, 11-12 (1944).
REICHEL (L.) et SCHICKLE (R.). — *Ann.*, 553, 98-102 (1942).
ROBERTS (H. F.). — *Sci. Monthly*, 427-35 (1937).
ROBINSON (G. M.). — *J. Chem. Soc.*, 1157-60 (1937).
ROBINSON (R.). — Rep. Brit. Assoc., 89th Meet., 417 (1921) ; *Nature*, 137, 172 (1936).
ROBINSON (R.) et ROBINSON (G. M.). — *Biochem. J.*, 27, 206 (1933) ; *J. Chem. Soc.*, 744-52 (1935) ; *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1605-6 (1939).
ROSE (E.). — *C. R. Acad. Sci.*, 158, 955-8 (1914) ; *Rev. Gen. Bot.*, 26, 257-70 (1914).
ROSENHEIM (O.). — *Biochem. J.*, 14, 178-88 (1920).
RUTZLER (J. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1161 (1939) ; *Proc. Minnesota Acad. Sci.*, 9, 20 (1941).
SACHS (J.). — *Beilage zu Rot. Stg.*, 21, 30 p. (1863) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 88).
SANDO (C.). — *J. Biol. Chem.*, 117, 45 (1937).
SANDO (C.), MILNER (R. T.) et SHERMAN (M. S.). — *J. Biol. Chem.*, 109, 203 (1935).
SCHULZ (K. G.). — *Wochschr. Brau*, 52, 33-6, 41-5, 51-4 (1935).
SEMMENS (E. S.). — *Bot. Gaz.*, 90, 412-26 (1931).
SEN (P.). — *J. Indian Bot. Sci.*, 19, 147-56 (1940).
SOLACOLU (T.) et CONSTANTINESCU (D.). — *C. R. Acad. Sci.*, 204, 290,2 (1937).
TSWETT (M.). — *Biochem. Z.*, 58, 225-35 (1913).
WHELDALE-ONSLOW (M. W.). — *Nature*, 128, 373-4 (1931).
WILLSTÄTER (R.) et MALLISSON (H.). — *Sitz. ber. Preuss. Akad. Wiss*, 402-11 (1914).
WILLSTÄTER (R.) et STOLL (A.). — Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensaure (1918).
ZANONI (G.). — *Bull. Mus. Genova*, 13, n° 103, 65-84 (1938).

Source : MNHN, Paris

## FACTEURS INTERVENANT DANS LES COLORIS DES PLANTES.

La richesse du coloris des plantes a été de tous temps un sujet de curiosité autant que d'émerveillement. On s'étonnait à juste titre de l'infinie variété des nuances des fleurs, allant du rouge des roses et des pivoines au bleu des pieds d'alouette. On aurait pu croire que la composition chimique des pigments était fort différente selon leur couleur, et qu'une fleur jaune n'avait rien de commun avec les rouges ou les bleues.

Nous savons maintenant qu'il n'en est rien. Les flavones, qui constituent les principaux pigments des fleurs jaunes et blanches, ont une proche parenté avec les anthocyannes qui les colorent en rouge, bleu, ou violet, ou même exceptionnellement en jaune (dans *Papaver alpinum*).

Il n'en est pas moins vrai que la pigmentation des végétaux est le résultat, extrêmement complexe, de toute une série de facteurs de nature différente ou dont les variations sont indépendantes. Il est certain tout d'abord qu'à côté des pigments que l'on pourrait appeler « fondamentaux », et qui sont les anthocyanosides, les glucosides flavoniques et les caroténoïdes, il faut faire une place à bien d'autres substances colorées qui interviennent tantôt comme pigments purs (tanins, pigments dérivés des phénols ou des anthraquinones par oxydation, noyaux xanthéniques, pigments à noyaux complexes comme les santalines des bois rouges, l'hématoxyline ou la brésiline des campêches, etc.), tantôt comme facteurs essentiels du métabolisme végétal, comme la chlorophylle.

On conçoit aisément que la coloration d'une fleur, d'un fruit, d'une feuille ou d'une racine dépende avant tout de la présence d'un seul ou de plusieurs pigments, et que le rouge d'un caroténoïde puisse être modifié par le vert de la chlorophylle ou le jaune d'une flavone. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point, à la fin de ce chapitre.

Nous envisagerons, dans ce qui suit, les colorations des fleurs et des fruits qui sont essentiellement provoquées par les glucosides à anthocyanols ou à flavones. Nous verrons que la couleur dépend tout d'abord de la nature chimique du pigment, de l'état dans lequel il se trouve, enfin de toute une série de facteurs, internes et externes, qui viennent modifier la couleur.

Bien que de nombreux éléments nous échappent encore, on peut en effet expliquer les variations de la couleur des fleurs par l'action de divers facteurs que nous allons considérer successivement, en remarquant toutefois qu'ils agissent simultanément dans la plante, leurs

Source : MNHN, Paris

actions ne pouvant être séparées que très artificiellement. Les facteurs internes dont dépend la couleur sont dominés par de nombreux gènes, chacun spécifique d'une réaction, oxydation, réduction, méthylation, formation de glucosides, et qui sont en rapport étroit avec la structure chimique du pigment. C'est la combinaison de ces facteurs qui détermine l'existence de cette gamme si variée d'anthocyanosides, tous de couleur légèrement différente, qui sont à la base des nuances si délicates des fleurs et des fruits.

### Influence de la constitution chimique du pigment.

Le *nombre d'hydroxyles* portés par le *noyau phényle latéral* de l'anthocyanoside est l'un des principaux facteurs dont dépend la couleur d'une fleur. WILLSTÄTER, le premier, étudia les rapports existant entre la constitution chimique des pigments et la couleur qui semblait liée à la présence de chacun d'eux. Il nota que des anthocyanosides différents se trouvaient dans diverses variétés de la même espèce et que souvent ils coexistaient dans la même fleur. Ainsi, dans *Centaurea*, les fleurs bleues et pourpres contenaient de la cyanidine, alors que dans la fleur rose il n'y avait que de la pélargonidine, tandis que le *Zinnia elegans* contenait à la fois des dérivés de la pélargonidine et de la cyanidine. On trouve des mélanges d'anthocyanosides dérivés d'anthocyanols à des degrés d'oxydation différents, par exemple des mélanges de dérivés de pélargonidine et de cyanidine, de delphinidine, mais il faut noter qu'on ne trouve jamais de mélange de dérivés de pélargonidine et de delphinidine seulement.

G. et R. ROBINSON en 1931 tentèrent d'établir une correspondance précise entre la présence de certains dérivés et la coloration. Les nuances orange, écarlate indiqueraient un dérivé de la pélargonidine (un seul OH) qui ne se trouverait jamais dans les fleurs bleues. Dans les *Phlox* d'un rouge bleuâtre, les *Dianthus* cramoisis, on trouve des mélanges de dérivés de la pélargonidine, de la cyanidine et de la delphinidine. La détermination est alors difficile ; cependant ces auteurs concluent à une progression générale, allant du rouge orange au rouge bleu lorsqu'on trouve respectivement pélargonidine, pæonidine, cyanidine, malvidine (syringidine) et delphinidine.

R. et G. ROBINSON notent aussi que les anthocyanols les plus bleus se trouvent dans la betterave, dans *Celosia cristata*, dans *Atriplex hortense* à l'état d'anthocyanols azotés.

L'étude faite par LAWRENCE et ses collaborateurs (1939) sur *Streptocarpus* est en accord avec ces résultats. Aux six types de couleurs des hybrides : bleu, mauve, magenta, rose, crème, saumon, correspondent les dérivés de la delphinidine, de la cyanidine et de la pélargonidine. L'augmentation du nombre d'atomes d'O sous forme de groupes OH correspond bien à un accroissement du bleu ; l'oxydation entraîne automatiquement le bleuissement. Celui-ci est même sensible dans la gamme des rouges, car si l'on considère le *Pelargonium* écarlate, la

Source : MNHN, Paris

rose rouge foncé et le *Delphinium* pourpre, on y trouve respectivement des dérivés de la pélargonidine dans le premier, de la cyanidine dans le second, de la delphinidine dans le troisième.

GASCOIGNE, RITCHIE et WHITE (1948) ont aussi constaté que presque toutes les fleurs bleues contiennent de la delphinidine, la majorité de fleurs rouges de la cyanidine et que la présence de pélargonidine s'observe presqu'uniquement dans les fleurs rouges.

*La méthylation des groupes hydroxyles*, le plus souvent en 3' ou 5', modifie également la couleur. Les anthocyanols ou les anthocyanosides méthylés sont plus rouges que les autres, par exemple la malvidine est plus rouge que la delphinidine, la pæonidine plus que la cyanidine. Trois groupes peuvent être méthylés en 3', 5', 7 comme dans *Primula hirsuta* qui contient un dérivé triméthylé de la delphinidine, l'hirsutidine, cas rare qui ne se rencontre que dans quelques espèces. Il faut tenir compte du fait que souvent la méthylation est incomplète, bien que les gênes déterminant la méthylation soient présents. Par exemple, dans *Lathyrus odoratus*, on trouve un mélange de malvidine et de pétunidine. Selon la série envisagée, la présence des gênes est plus ou moins active ; dans celle de la delphinidine, il y a très peu d'anthocyanosides non méthylés, alors que dans la série de la cyanidine, il y en a jusqu'à 50 p. 100.

Cette méthylation est d'ailleurs liée au type de glucoside présent. On sait que généralement, dans les anthocyanosides, le groupe glucidique est fixé en position 3 ; le glucide est alors un monose ou un biose. Mais il peut y avoir un deuxième groupe glucidique, toujours un monose, qui se combine soit á la première molécule de sucre déjá fixé en 3, soit á l'anthocyanol en position 5. Ainsi les anthocyanosides se divisent en deux classes : ceux dont la position 3 seule est occupée par un monose ou un biose, ceux dont les positions 3 et 5 sont toutes deux á la fois occupées par des monoses. Or ces 2 classes correspondent à des colorations différentes, les 3-5 dimonosides étant nettement plus bleus. La couleur est donc certainement influencée par ce troisième facteur. Dans *Streptocarpus*, les formes rose, saumon et mauve contiennent un mélange de 3-pentoseglucosides alors que les formes bleues, magenta et rosées renferment des mélanges de 3,5 dimonosides. De plus, il y a certainement une interaction entre la méthylation et la forme glucosidique ; dans la série cyanidine, la méthylation est plus complète chez les 3,5 dimonosides que chez les 3-pentosides.

L'intervention combinée des trois facteurs internes dont nous venons de parler détermine une gamme de coloration allant de l'écarlate au pourpre. Ces facteurs dépendent de la structure interne de l'anthocyanoside.

Les pigments flavoniques ne déterminent qu'une coloration jaune plus ou moins vive chez la fleur, aussi n'ont-ils pu être étudiés d'une manière aussi précise que les anthocyanosides. Cependant, on a noté que l'accroissement du nombre de groupes hydroxyles avait également une action sur la coloration qui est alors plus intense. Mais les flavones et les flavonols coexistent généralement dans la fleur avec les an-

Source : MNHN, Paris

thoryanosides, et il est difficile d'évaluer exactement leur rôle. Souvent ils modifient la couleur produite par le pigment anthocyanique, et c'est la couleur résultante qui apparaît. Si une fleur contient un anthocyanoside rouge et une flavone jaune, elle sera rouge-orangé.

Les pigments flavoniques interviennent aussi comme « *co-pigments* », c'est-à-dire qu'ils forment avec l'anthocyanoside des complexes additifs faibles qui modifient la nuance de la fleur. D'autres substances jouent le même rôle. La co-pigmentation est un élément important dans les variations de couleur des fleurs.

R. et G. Robinson (1922), ont apporté une importante contribution à la question des co-pigments, en étudiant *in vitro* l'action de diverses substances sur les anthocyanols. D'une manière générale, ce sont les flavones et les tanins qui accompagnent les anthocyanosides dans la plante et modifient la couleur. Dès 1915, Willstäter et Mallison avaient remarqué que les pigments jaunes atténuaient la teinte des violettes et que, d'autre part, un tanin foncait la coloration d'une solution d'oenine bleue. R. et G. Robinson (1931), puis Lawrence (1932) étudièrent les complexes formés. Ils notèrent d'abord que la co-pigmentation variait avec la nature de l'anthocyanoside : les dérivés de la delphinidine étaient la plupart du temps co-pigmentés et ceux de la pélargonidine l'étaient rarement. De plus, la flavone la plus active semble être la flavone « ivoire » qui augmente nettement le bleuissement.

R. et G. Robinson ont trouvé dans le fuchsia un tanin dérivé de l'acide gallique qui donnait aux pétales internes de la corolle une couleur violette, alors que les pétales externes ne contenant pas de tanin étaient rouges bleuâtres. Ils étudièrent l'effet de différentes substances pouvant se trouver dans le suc cellulaire sur une solution de chlorure d'oenine ; de ces expériences, ils établirent que certains corps n'avaient que peu d'effet à faible concentration ; ce sont l'alanine, l'asparagine, les acide nicotinique, quinolinique, anthranilique, m-aminobenzoïque, phtalique, benzylique, le glucose, le maltose, l'amidon, l'inuline, la rutine, le catéchol, l'hespéridine. Par contre, la tyrosine, l'aldéhyde protocatéchique, le pyrogallol, les acides salicylique, p-hydroxybenzoïque, la 2-hydroxyanthraquinone, la catéchine ont un effet légèrement bleuissant. Plus actifs sont les acides β-résorcylique, gentisique, protocatéchique, la vanilline, l'aloïne, la quercitrine, le glucoside de la 4-hydroxyxanthone. Mais l'action la plus puissante est attribuée à l'esculine, au gallate d'éthyle et au tanin. Le tanin est en effet reconnu par différents auteurs comme co-pigment très actif. Seul Currey (1927), étudiant le bleuissement des roses rouges, prétend que la variété Hadley, dont la fleur tend à devenir bleue plus facilement qu'une autre variété, contient moins de tanin (6,33 p. 100 au lieu de 7,58 p. 100) et que ce bleuissement est dû à la quantité insuffisante de tanin dans le suc cellulaire des pétales. Or l'anthocyanoside présent dans les deux variétés est un diglucoside de cyanidine.

Il se pourrait que l'action du tanin ne soit pas uniforme vis-à-vis de tous les anthocyanosides ; on a remarqué en effet que la nature de

Source : MNHN, Paris

ces derniers entre en ligne de compte. Ainsi le glucoside de la 2-hydroxyxanthone, un des co-pigments les plus actifs, voit son action diminuer de l'oenine à la chrysanthémine et à la mécocyanine. En sa présence, la solution de pélargonidine fonce, mais ne bleuit pas.

Bancroft et Rutzler (1938) attribuent la coloration bleue de *Salvia potens* à la présence de certains co-pigments ; tanin, glucoside de la 2-hydroxyxanthone, rutine, quercétine, vanilline et quinaldine.

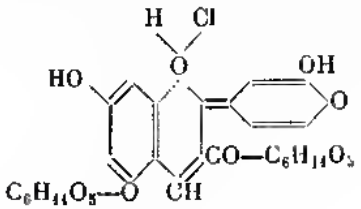
Un grand nombre de substances peuvent donc agir dans la co-pigmentation : tanin, pigments flavoniques, composés oxycarbonés et même alcaloïdes. Bien d'autres seront certainement identifiés.

Il est intéressant de noter que dans les fleurs de *Streptocarpus* contenant toutes des flavones, certaines sont co-pigmentées et d'autres ne le sont pas. La différence proviendrait d'un gène qui modifie la structure de la flavone pour la rendre capable de former un complexe d'addition avec l'anthocyanoside et par conséquent crée la co-pigmentation.

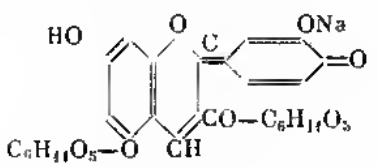
Différents tests ont été indiqués pour révéler la co-pigmentation. Si l'on chauffe les solutions diluées de deux échantillons contenant le même anthocyanoside, puis qu'on laisse refroidir, seule la solution copigmentée se décolore puis redevient bleue quand elle est froide. En faisant agir sur les extraits par l'alcool amylique une solution de soude diluée, il se fait une coloration jaune foncé si une flavone est présente.

Tout récemment, Commoner (1948) a indiqué qu'il était possible d'obtenir le spectre d'absorption du pigment dans la cellule même, avec un spectrophotomètre spécialement étudié. Dans les cellules d'un seul poil de *Coleus*, il a pu vérifier que le spectre n'est pas le même que dans une solution du pigment ; l'auteur attribue cette différence à la présence de certains autres constituants de la cellule qui joueraient dans ce cas le rôle de co-pigments.

Un autre facteur externe intervient également dans la coloration, c'est le *pH du suc cellulaire*. Dès 1913, Willstäter et Everest avaient pensé que les variations de couleur des fleurs étaient déterminées par des modifications du pH du suc cellulaire. Le caractère amphotère des anthocyanosides explique ces variations ; ainsi la cyanine est rouge dans les solutions de pH 3 ou moins, violette à pH 8,5 et bleue à pH 11. Les formes rouge, violette et bleue sont respectivement le sel d'oxonium, la couleur basique et le sel de la couleur basique.




Sel d'oxonium




Sel de Na

Source : MNHN, Paris

Il semblait normal que le suc cellulaire fût alcalin dans le bleuet et acide dans la rose, la cyanine étant présente dans les deux fleurs ; les spectres d'absorption des extraits aqueux colorés leur correspondaient. L'anthocyanoside pouvait donc servir d'indicateur coloré et permettre de mesurer le pH du suc cellulaire. Inversement, en utilisant des solutions tampons, on pouvait caractériser les anthocyanosides. Mais la mesure du pH des sucs cellulaires révéla des anomalies. Les méthodes électriques (électrode de verre) montrèrent que les sucs cellulaires sont tous du côté acide du point neutre ; SCOTT-MONCRIEFF (1936) confirma ces résultats. Cependant l'écart de pH entre les fleurs rouges et bleues contenant le même anthocyanoside est net, généralement de l'ordre de 0,5-2,0 pH. G. et R. ROBINSON, constatant que le pH du suc cellulaire des fleurs bleues n'était pas conforme au résultat escompté, tentèrent de trouver une explication complémentaire.

Etudiant le bleuet, ils avaient observé que le suc cellulaire de cette fleur avait un pH de 4,9, et pouvait faire virer au rouge le tournesol bleu. L'anthocyanoside présent était la cyanine, comme dans la rose ; un autre élément devait donc modifier la forme de la cyanine dans le bleuet. ROBINSON pensa que l'anion de la cyanine devait se trouver sous une forme complexe, donnant un agrégat stable avec une charge négative. Le suc cellulaire contenait un colloïde lyophobe, et la microcatapborèse montra que la solution contenait des micelles chargées négativement. Ainsi la cyanine, dans ce cas, n'avait pas la forme d'un sel de potassium comme le pensaient WILLSTÄTER et EVEREST. Le xylane et d'autres polysaccharides trouvés par ces derniers dans l'extrait de bleuet pourraient constituer les particules colloïdales sur lesquelles se ferait l'adsorption de la cyanine. ROBINSON a en effet préparé des solutions bleues de pH 7,5, en ajoutant du xylane ou de l'agar-agar dans la solution ; il n'a cependant pu obtenir une solution telle que celle du bleuet, stable à pH 5.

Si donc on peut admettre que la couleur de la fleur dépend en partie du pH cellulaire, il faut remarquer que l'échelle des pH est bien plus petite *in vivo* que les expériences *in vitro* ne voudraient le prouver, et ceci est dû à la combinaison de la couleur basique du pigment avec des colloïdes tendant à stabiliser l'anion de l'anthocyanoside à un pH qui ne pourrait se maintenir dans les solutions pures. Il semble que toutes les fleurs bleues soient colorées par des solutions colloïdales de leur pigment respectif.

Une autre remarque de G. et R. ROBINSON a trait au rapport entre la nature de l'anthocyanoside et les valeurs du pH. Il semble que ce soient avec les dérivés de la delphinidine qu'on note les pH les plus élevés du suc cellulaire dans la plante. Ainsi, dans le *Tropaeolum* Empress of India, le suc cellulaire de la feuille qui contient un glucoside de delphinidine a un pH de 5,6, celui du calice contenant un 3-bioside de cyanidine a un pH de 5, et dans la fleur on trouve un pH de 4,5 avec un 3-bioside de pélargonidine.

L'emploi des solutions d'anthocyanols comme indicateurs de vira-

Source : MNHN, Paris

ge est précisément basé sur ces modifications de couleur, en fonction du pH.

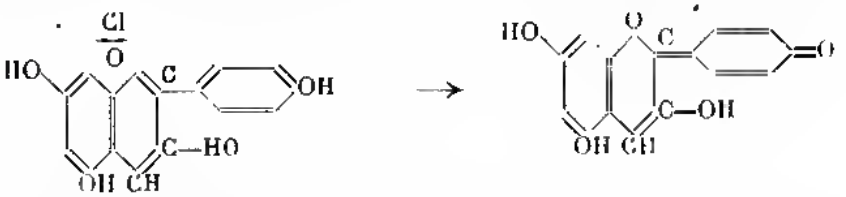
Smith (1933) avait utilisé les couleurs des pigments anthocyaniques *in vitro* pour les comparer à celles de la cellule végétale vivante et déterminer ainsi le pH de la sève à différents stades de l'évolution de la fleur : épanouissement, flétrissure, effet des conditions externes, etc...

L'emploi des colorations anthocyaniques de l'*Althaea rosea* et du Chou Rouge fut proposé par Matula et Maceck (1936) pour des titrations. Mais l'étude spectrophotométrique faite par Di Bella (1946) sur un extrait alcoolique des feuilles de *Papaver Rhoeas* contenant principalement de la mécocyanine semble retirer quelque valeur à cette méthode.

Enfin, en 1949, Shibata, Hayashi et Isaka, en étudiant les couleurs et les valeurs du pH de la sève de deux cent plantes, aboutissent aussi à cette conclusion qu'il n'y a pas corrélation entre la couleur et le pH.

D'après Beale et ses collaborateurs (1940), on a observé aussi, dans *Verbena*, des différences de pH selon qu'il s'agit d'anthocyanosides acétylés ou non. Les fleurs rouges et pourpres contiennent des anthocyanosides acétylés, les fleurs couleur prune sont pigmentées par un 3.5 dimonoside de pélargonidine non acétylé. Or, le suc cellulaire de ces dernières est d'environ 0,4 unités pH plus alcalin que celui des fleurs rouges. Ces fleurs couleur prune sont donc plus bleues, et en outre l'anthocyanoside semble y exister sous forme d'un agrégat très dense, alors que dans la fleur rouge le pigment se répartit uniformément dans la cellule.

Cependant certains auteurs expliquent d'une manière très différente la coloration bleue des fleurs. Selon Heilbron et Buck (1922), Dickinson et Heilbron (1927), seuls les composés du benzopyrylium contenant un groupe OH en 4' fournissent des sels alcalins bleus ou violets. Les anthocyanols bleus libres et leurs combinaisons alcalines dériveraient d'une molécule à structure quinoïde.




Or tous les anthocyanosides naturels ont un groupe OH en 4' et tous virent au bleu en milieu alcalin.

Lorsqu'il y a au moins quatre groupes OH répartis dans la molécule, on a des colorations purement bleues en milieu alcalin (Pratt et Robinson, 1924). Si un résidu glucidique prend la place d'un OH, on a encore une coloration bleue, mais à condition que l'hydroxyle en 4' ne soit pas touché ; c'est ce qu'on observe dans les fleurs. Parfois,

Source : MNHN, Paris

néanmoins, des anthocyanols n'ayant pas d'OH libre donnent une coloration violette en présence de soude (KARRER, 1945).

HAYASHI (1934) croit que la réaction bleue avec les alcalis est due, non pas à la formation de sels de phénol, mais plutôt à celle d'un complexe. Il nie la nécessité de deux OH libres simultanément en 7 et 4' soutenue par certains.

BANCROFT et RUTZLER (1948) pensent qu'il existe dans les fleurs bleues un « stabilisant » de la couleur, encore inconnu. Dans certains cas, ce pourrait être Cl Na ou $NO_3$ Na, mais on ne sait pas exactement quels sels contiennent les fleurs bleues.

KARRER et ses élèves (1927) ont eu l'idée de comparer la teneur en cendres des pétales de fleurs rouges et bleues, afin de voir si la couleur bleue est déterminée par la présence de sels alcalins. KARRER trouva un taux plus élevé de cendres pour les fleurs bleues, ce qui semblait confirmer cette hypothèse. Cependant MIHAILESCU (1942) n'obtint pas les mêmes résultats et nota seulement que, dans les cendres des fleurs bleues, il y avait plus d'éléments alcalins que dans celles des fleurs rouges.

Les observations de SHIBATA, HAYASHI et ISAKA (1949) confirment celles de MIHAILESCU. Aucune relation ne put être établie entre la couleur des fleurs des vingt-six espèces étudiées et leur teneur en cendres.

G. et R. ROBINSON (1939) trouvèrent dans les cendres de nombreuses fleurs bleues une teneur de un à deux p. 100 de $Fe_2 O_3$. Ils étudièrent en particulier l'hortensia bleu. Les pétales de la fleur rose d'hortensia ont un pH de 3,75 tandis que celui de la fleur bleue est de 4,9. Les fleurs d'hortensia contiennent des dérivés de la cyanidine, de la pétunidine, de la delphinidine qui donnent une réaction bleu foncé avec le perchlorure de fer. Des tiges d'hortensia à fleurs roses immergées dans une solution très diluée de perchlorure de fer donnent progressivement des fleurs bleues. G. et R. ROBINSON reproduisirent les couleurs exactes de l'hortensia (rouge, bleu, violet) en versant sur du papier filtre des solutions du 3-monoglucoside de delphinidine synthétique. La présence d'acides organiques à une certaine concentration et de tanin permit une reproduction exacte des couleurs de l'hortensia. Les solutions diluées( rouges) donnèrent du bleu sur le papier, les solutions plus concentrées, du rouge et le violet de l'hortensia fut obtenu avec des solutions intermédiaires. Dans tous les cas, il se fait une marge bleue, sauf si la concentration en acide est trop élevée.

L'action des sels ferriques ne serait donc pas nécessaire, et ceux-ci ne serviraient dans le sol qu'à déclencher des phénomènes physiologiques qui diminueraient la concentration de l'anthocyanoside et par suite changeraient la couleur. Nous verrons en effet plus loin que la concentration du pigment modifie évidemment la couleur. BLANK (1947) suggère l'idée que les sels ferriques auraient une influence sur les colloïdes du suc cellulaire, donc pourraient agir indirectement sur la coloration.

D'autres auteurs attribuent au contraire la coloration de l'borten-

Source : MNHN, Paris

sia à un autre métal, l'aluminium. En 1931, WIGGIN et GOURLEY avaient remarqué que le sulfate d'aluminium acidifiait le sol et que les hortensias poussaient mieux dans une terre acide que dans un sol alcalin ; il était probable qu'ils absorbaient le métal. ALLEN étudia les fleurs d'*Hydrangea macrophylla* ayant poussé dans du sable. Les fleurs bleues contenaient plus de 250 p.p.m. d'aluminium, les fleurs mauves environ 150-250 et les roses moins de 150. Les sels d'aluminium provoqueraient un changement de couleur du rose au bleu quand les tissus des fleurs épanouies absorbent les ions métalliques. STORCK (1942) trouva d'ailleurs dans les cendres d'*Hydrangea* bleu plus d'alumine que dans celles des fleurs roses. BANCROFT (1947) attribue le bleuissement de l'Hortensia au pouvoir adsorbant du sulfate d'aluminium vis-à-vis de certains co-pigments : acides organiques, tanin, fer, mais il se demande avec raison pourquoi le phénomène ne se produit pas dans d'autres fleurs.

Dès 1937, CHENERY avait étudié la composition du sol dans lequel poussaient les Hortensias. Il admettait que le fer et l'aluminium déterminent le bleuissement, mais l'aluminium plus que le fer. Après absorption des ions Al dans le sol, il se formerait dans la plante un complexe Al-delphinidine, de couleur bleue. Tout récemment, cet auteur (1948) essaya de reproduire ce virage au bleu chez d'autres fleurs contenant le même pigment qu'*Hydrangea*, c'est-à-dire le glucoside de delphinidine ; le résultat fut négatif. Mais il était possible que l'acidité du suc cellulaire de ces plantes fut trop faible pour transporter le métal. CHENERY étudia alors la corrélation entre la couleur bleu vif des fruits et l'accumulation de l'aluminium. Sa conclusion fut que dans les fruits bleus la couleur est due à une laque delphinidine-Al, stable et acide, et dans les espèces à fruits rouges, à une laque acide et stable de cyanidine-Al.

Ce rôle des métaux a été repris tout récemment par SHIBATA et HAYASHI (1949), qui ont essayé de préciser quels éléments métalliques peuvent être responsables de la couleur bleue. Se basant sur les résultats de l'analyse spectrochimique des cendres des pigments de plusieurs plantes, ils attribuent un rôle essentiel au magnésium et au calcium. Ils parvinrent à réaliser une « synthèse » de la forme bleue des anthocyanosides en ajoutant à leurs solutions rouges de la magnésie ou de la chaux. Cette action bleuissante des alcalino-terreux fut confirmée par comparaison avec les solutions de pigments naturels.

Mrs. G. ROBINSON (1939) trouve dans les fleurs rouges de l'Hortensia plus de flavones que dans les bleues. Le rapport des concentrations de l'anthocyanoside de la fleur rouge à la bleue est généralement de 6 à 1 et dans la fleur bleue très foncée de 4 à 1 ; les différences de pH sont très faibles. Dans le *Delphinium* également, les pétales bleus ont un pH de 5,6 et les violets un pH de 5,7. Il y aurait donc dans ce cas association colloïdale, peut-être avec des polysaccharides. Le rapport des concentrations co-pigments-anthocyanoside, le changement de pH dû à un phénomène de surface (diffusion des ions mobiles), enfin



Source : MNHN, Paris

l'abondance et la concentration du pigment sont tous des facteurs qui interviennent plus ou moins selon la plante.

Il est certain que la quantité de pigment présent modifie la couleur. Si, selon ROBINSON, flavones et anthocyanosides sont formés à partir des mêmes matériaux qui existent en quantité limitée, les « précurseurs », il se fait une sorte d'équilibre dans la production des deux classes de pigments. Lorque le précurseur produit beaucoup de flavone, il se forme peu d'anthocyanoside et l'on a dans ce cas des fleurs très faiblement colorées. Le cas inverse se produit aussi probablement, sous l'action de certains gênes. De plus, si la flavone joue un rôle de co-pigment, la nature de la couleur est modifiée autant que son intensité.

Pour BANCROFT (1947), certains autres facteurs extérieurs, altitude, lumière, température, pourraient modifier la coloration. Dans les Alpes, certaines fleurs (*Myosotis sylvatica, Campanula rotundifolia, Geranium sylvatica,* etc...) ont une coloration plus vive qu'en plaine. Des fleurs blanches, telles que *Silene rupestris, Bellis perennis, Silene inflata,* deviennent roses lorsqu'elles vivent à une grande altitude, mais aucune ne devient bleue, alors que dans d'autres régions (Colorado) beaucoup sont bleues sur les montagnes. Au Japon, les fleurs blanches sont plus riches en flavones à mesure qu'on s'élève, mais elles ne se colorent ni en rose, ni en bleu. L'edelweiss, fleur de haute-montagne, est toujours blanc.

BANCROFT émet l'hypothèse que tout changement des conditions externes produit chez la plante une « déstabilisation » qui se traduit par des modifications ayant pour but d'éliminer les facteurs de trouble. Ainsi, dans les terrains au bord de la mer, le sel pourrait jouer un rôle de déstabilisant et la coloration serait accrue.

Terminons en rappelant certaines constatations de MÖBIUS (1937) qui étudia d'un point de vue assez différent la coloration des fleurs. Il ne s'agit plus ici de modifications chimiques, mais simplement d'effets produits par la localisation variable du pigment et par la coexistence d'autres matières colorantes. Il est évident qu'un anthocyanoside, s'il existe seul dans le suc cellulaire, fera apparaître une couleur propre, alors que la présence d'autres pigments modifiera cette teinte. C'est ce que nous avons vu avec les flavones. Une couche d'air peut aussi modifier la transparence et faire varier l'intensité de la couleur. MÖBIUS définit deux combinaisons colorées : les couleurs additionnelles, par exemple un suc rouge contenant des pigments jaunes, et les couleurs soustractives, lorsque la lumière incidente est absorbée en partie par la couche supérieure, en partie par la couche inférieure et que le reste seul est réfléchi. Dans *Citrus Aurantium*, on a l'effet combiné de l'huile jaune vif dans les cellules excrétrices avec les chromatophores jaune rouge dans les cellules épidermiques et corticales, et de l'anthocyanoside rouge dans les autres cellules épidermiques ; au total, ceci donne une nuance orange.

La localisation plus ou moins superficielle a un rôle certain dans

Source : MNHN, Paris

l'intensité de la coloration. Le pigment rose se trouve généralement dans l'épiderme des pétales et des feuilles, mais dans les racines il est situé dans les zones externes et internes des régions corticales. Dans la betterave, les cellules du parenchyme sont pigmentées.

Dans certains cas, l'épiderme est incolore et le suc pigmenté en rouge est situé dans le tissu palissadique ; la coloration est alors peu intense. D'autre fois, il se trouve à la fois dans les deux tissus et même le parenchyme spongieux est également rouge ; la coloration est d'autant plus vive.

Le pigment bleu apparaît le plus souvent dans l'épiderme des pétales (*Linum usitatissimum*, *Centaurea cyanus*, *Gentiana acaulis*). Dans le bleuet, l'anthocyanoside est intimement associé aux grains d'aleurone.

Le violet peut être produit, comme nous le savons, par l'état neutre du pigment, mais il peut exister une combinaison additionnelle. Dans *Viola odorata*, l'épiderme de la couche inférieure des pétales contient un pigment anthocyanique bleu tandis que la couche sous-épidermique est colorée par un anthocyanoside rouge. A la face supérieure, on trouve un anthocyanoside rouge dans la couche sous-épidermique et l'épiderme est incolore. L'ensemble donne une coloration violette d'une nuance particulière.

La couleur noire serait donnée par la coexistence d'anthocyanosides avec d'autres pigments.

Enfin, il faut aussi remarquer que sous certaines influences, encore mal connues, la couleur d'une fleur peut changer assez rapidement. C'est dans les pays chauds que l'on observe le mieux ces variations, car elles sont très apparentes et se font en quelques heures. Ainsi furent étudiés aux Indes *Hibiscus mutabilis*, *Capparis horrida*, *Datura metel*, etc... dont les couleurs varient du blanc au rouge ou du violet au blanc. Molisch (1929) attribue ces changements à la présence d'oxygène libre car, immergées dans l'eau, les fleurs blanches ne se colorent pas. Kuijper (1931) a observé en l'espace d'une journée le passage du blanc au rouge chez *Hibiscus mutabilis*, et l'attribue à la réduction d'une flavone en anthocyanne dans la plante sous l'effet de la lumière et de la température. Ces facteurs semblent intervenir aussi pour modifier le pH cellulaire d'*Ipomoea Leerii*, ce qui détermine un changement de couleur entre le moment où la fleur est en bouton et son épanouissement (rose magenta puis bleu vif) (Smith, 1931).

Différents auteurs, Harder et collaborateurs (1935), Marheineke (1936), Schröder (1934) etc... ont essayé de reproduire artificiellement des variations de couleur, en faisant varier la température ou l'intensité de lumière. Il semble que la période sensible pendant laquelle on peut agir sur la coloration se place environ un mois avant la floraison et se termine 10 jours avant le plein épanouissement. Mais Floren (1941) remarque que, selon les fleurs, les résultats obtenus varient considérablement. Là aussi, il est probable que des considérations génétiques interviennent.

Source : MNHN, Paris

En conclusion, et dans l'état actuel des recherches, on connaît plusieurs facteurs, internes et externes, qui modifient certainement la coloration des fleurs. Il est fort probable qu'il en existe d'autres encore inconnus, dont l'action s'oppose ou s'ajoute à ceux que nous avons étudiés. Le phénomène de la coloration est probablement très complexe ; il est dominé par de très nombreux gênes qui déterminent l'action des multiples facteurs impliqués dans ce mécanisme. La génétique constitue certainement le meilleur moyen d'étudier les modifications de couleur et leurs causes, dans le cas des pigments anthocyaniques et flavoniques.

*
**

ALLEN (R. C.). — *Contr. Boyce Thompson Inst.*, 13, 221-42 (1943).
BANCROFT (W. D.) et RUTZLER (J. E. jun.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2793 (1938).
BANCROFT (W. D.). — *J. Phys. Colloid. Chem.*, 51, 1078 (1947).
BEALE (G. H.), PRICE (J. R.) et SCOTT-MONCRIEFF (R.). — *J. Genetics*, 41, 66-74 (1940).
BLANK (F.). — *Botan. Rev.*, 13. 241-317 (1947).
CHENERY (E. H.). — *J. Roy. Hort. Soc.*, 62, 304-20 (1937) ; *Ann. Botany*, 12, 121 (1948).
COMMONER (G.). — *Ann. Missouri Botan. Garden*, 35, 239-54 (1948).
CURREY (G. S.). — *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 61, 307 (1927).
DI BELLA (L.). — *Atti Soc nat. e mat. Modena*, 77, 62-94 (1946).
DICKINSON (R.) et HEILBRON (I. M.). — *J. Chem. Soc.*, 1927, 15.
FLOREN (G.). — *Flora*, 35, 65-100 (1941).
GASCOIGNE (M.), RITCHIE (E.) et WHITE (D. E.). — *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 82, 44-70 (1948).
HARDER (R.) et DÖRING (B.). — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Kl.*, Fachgruppe VI (Biologie), 2, 89-95 (1935) (in *Blank*, p. 283).
HARDER (R.) et MARHEINEKE (J.). — *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Kl.*, Fachgruppe VI (Biologie), 2, 97-105 (1935) (in *Blank*, p. 283).
HAYASHI (K.). — *Acta Phytochim. Japan*, 8, 65-105 (1934).
HEILBRON (I. M.) et BUCK (J. S.). — *J. Chem. Soc.*, 121, 1203 (1922).
KARRER (P.). — Traité de Chimie Organique, XVIII, p. 519, Masson, édit. Paris (1945).
KARRER (P.), WIDMER (R.), HELFENSTEIN (A.), HÜRLIMANN (W.), NIEVERGELT (O.) et MONSARRAT-THOMS (P.). — *Helv. Chim. Acta*, 10, 729 (1927).
KUIJPER (J.). — *Rec. Trav. Bot. Neerl.*, 28, 1-19 (1931).
LAWRENCE (W. J. C.). — *Nature*, 129, 834 (1932).
LAWRENCE (W. J. C.), SCOTT-MONCRIEFF (R.) et STURGESS (V. C.). — *J. Genetics*, 38, 299-306 (1939).
LAWRENCE (W. J. C.) et PRICE (J. R.). — *Biol. Rev.*, 15, 35-37 (1940).
MARHEINEKE (J.). — *Jahrb, Wissen. Bot.*, 83, 593-656 (1936) (in *Blank*, p. 281).
MATULA (V. H.) et MACECK (C. B.). — *Chem. Obzor.*, 11, 83-4 (1936) (in *Chem. Abst.*, 30, 7059).
MIHAILESCU (G.). — *Bull. Sect. Sci. Acad. Romania*, 25, 1-12 (1942).
MÖBIUS (M.). — *Botan. Rev.*, 3, 351 (1937).
MOLISCH (H.). — *Forschungen v. Forschr. Deut. Wiss.*, 5, 418 (1939) (in *Blank*, p. 281).
PRATT (O. B.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc.*, 125, 188 (1924).
ROBINSON (G. M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1606-7 (1939).

Source : MNHN, Paris

ROBINSON (R.). — *Naturwissenschaften*, 20, 612-18 (1932) ; *Nature*, 137, 172-3 (1936).
ROBINSON (G. M.) et ROBINSON (R.). — *Biochem. J.*, 25, 1687 (1931) ; *Nature*, 130, 21 (1938) ; *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1605 (1939).
SCOTT-MONCRIEFT (R.). — *J. Genetics*, 32, 117 (1936).
SHRÖDER (H.). — *Jahrb. Wissen. Bot.*, 79, 714-52 (1934) (in *Blank*, p. 283).
SHIBATA (K.) et HAYASHI (K.). — *Acta Phytochim.* (Japan), 15, 219-22 (1949) (in *Chem. Abst.*, 44, 7386).
SHIBATA (K.), HAYASHI (K.) et ISAKA (L.). — *Acta Phytochim.* (Japan), 15, 1733 (1949) (in *Chem. Abst.*, 43, 8450).
SMITH (E. P.). — *Trans. Bot. Soc. Edinb.*, 30, 230-8 (1931) ; *Protoplasma*, 18, 112-24 (1933).
STORCK (A.). — *Angewandte Bot.*, 24, 397-456 (1942) (in *Blank*, p. 254).
WIGGIN (W. W.) et GOURLEY (J H.). — *Ohio Agr. Exp. Sta. Bull*, 484 (1931).
WILLSTÄTER (R.) et MALLISSON (H. X.). — *Ann.*, 408, 147-62 (1915).
WILLSTÄTER (R.) et EVEREST (A. E.). — *Ann.*, 401, 189-232 (1913).
WILLSTÄTER (R.) et ZOLLINGER (E. H.). — *Ann.*, 412, 164-78, 195-216 (1917).

Source : MNHN, Paris

## GÉNÉTIQUE ET PIGMENTS DES PLANTES.

On sait que la génétique est fondée sur l'observation des caractères obtenus lorsqu'on effectue le croisement de deux variétés de race pure. Ces variétés, pour être utilement comparées, doivent posséder des caractères qui s'opposent mutuellement et sont exclusifs l'un de l'autre. On dit alors qu'ils sont allélomorphes ou mendéliens, les lois de MENDEL étant les lois de l'hybridation.

L'hypothèse chromosomique de l'hérédité admet qu'à chaque couple de caractères allélomorphes correspond un couple de gènes qui ne peuvent coexister chez le spécimen de race pure. L'individu issu de deux lignées pures possédera les deux gènes des parents : c'est un hybride. Son génotype (1) sera intermédiaire entre celui des parents, son phénotype lui correspond parfois, mais il en diffère souvent, l'un des caractères dominant l'autre et imposant à la plante l'aspect d'un des ascendants. A la deuxième génération des hybrides, il y a disjonction des caractères selon les lois énoncées par MENDEL, et l'on obtient une certaine proportion d'individus homozygotes faisant retour à la race pure et d'hétérozygotes qui sont encore des hybrides.

La coloration des fleurs constitue un élément précieux pour ces études, ses variations pouvant être suivies aisément.

Miss WHELDALE, la première, se préoccupa des rapports de la génétique et de la coloration des fleurs par les pigments anthocyaniques.

Elle avança l'idée que ces variations de couleur dépendaient du génotype, la présence ou l'absence de pigments anthocyaniques devant être rattachée à l'action de gènes qui inhiberaient ou intensifieraient l'effet de ces pigments. Elle étudia particulièrement, d'abord la répartition héréditaire des anthocyanosides dans les différents organes des plantes, puis les rapports de la pigmentation avec d'autres caractères de nature très différente. Elle envisagea un très grand nombre de cas, et son étude des diverses variétés d'*Antirrhinum majus* montre qu'elle s'était déjà efforcée de discriminer les effets des gènes aux différents stades de la formation des pigments.

La connaissance de la structure chimique de ces derniers fit progresser considérablement les travaux sur ce sujet. Nous avons vu que la couleur variait selon le nombre d'hydroxyles présents dans la molécule, selon le degré de méthylation dans certains cas, enfin selon la position du résidu glucidique. En outre, des facteurs ne se rattachant

(1) Le génotype correspond à l'ensemble des caractères hérités des parents, le phénotype à l'ensemble des caractères apparents.

Source : MNHN, Paris

plus à la structure interne, tels que le pH du suc cellulaire des pétales et la copigmentation, intervenaient également.

C'est en 1935 que furent établis avec précision les rapports entre la génétique et la pigmentation, basés sur l'étude du Dahlia (LAWRENCE et SCOTT-MONCRIEFF).

Puis LAWRENCE, SCOTT-MONCRIEFF et STURGESS (1939) étudièrent le genre *Streptocarpus*. Ces travaux constituent la base de la théorie attribuant aux gènes un rôle essentiel dans les réactions qui contrôlent l'existence des pigments. Enfin l'article très documenté de LAWRENCE et PRICE (1940) envisage sous tous ses aspects cette question de la couleur des fleurs.

Le génotype détermine la présence des pigments. Nous avons vu dans un autre chapitre que ROBINSON (1936) attribuait l'origine des pigments anthocyaniques à un « précurseur », qui se forme par une série de condensations aldoliques et de déshydratations, et aboutit finalement à ces pigments. Il est probable que, dès ce stade, les gènes interviendraient ; des gènes dominants influenceraient certaines de ces réactions et seraient ainsi indispensables à cette formation. Rappelons qu'un gène est dit dominant lorsqu'il produit le même phénotype, à la fois chez l'homozygote et chez l'hétérozygote. Tantôt un seul gène dominant permet la formation d'un pigment anthocyanique ou flavonique (*Phascolus multiflorus*), tantôt des gènes complémentaires sont nécessaires (*Cheirantus Cheiri*, *Lathyrus odoratus*). Si dans une autre variété l'un des gènes devient récessif, le pigment ne se forme plus. On croyait tout d'abord que la présence d'une flavone était indispensable à la formation du pigment anthocyanique. Or, dans certains cas, il n'y a pas de flavone, et cependant on trouve des anthocyanosides ; certains gènes ont donc le pouvoir de transformer le précurseur en anthocyanoside. D'autres gènes agissent à la fois sur la formation des flavones et celle des anthocyanosides, peut-être par une action spécifique sur un enzyme commun aux deux pigments.

Du point de vue quantitatif, on a remarqué que la pigmentation était parfois d'intensité différente chez l'homozygote et chez l'hétérozygote. Chez ce dernier, plus pâle, un seul gène dominant exercerait son action, et dans ce cas le caractère est incomplètement dominant par rapport à l'homozygote, chez lequel deux gènes déterminent la coloration (*Mirabilis Jalapa*). D'après GOLDSCHMIDT (1938), cette dominance incomplète dépendrait de la vitesse des réactions intervenant dans la formation des pigments, vitesse contrôlée par les gènes. L'expression phénotypique de ceux-ci serait donc influencée par la température, qui est un des facteurs contrôlant la vitesse des réactions. Une température déterminée serait favorable à la formation du pigment ; si elle dépasse 25 à 30°, le pigment apparaît plus rapidement, mais en moins grande quantité.

Lorsque le caractère dominant dépend de plus de deux gènes, comme dans les plantes polyploïdes, il se produit un effet additif : plus il y a de gènes, plus il se forme d'anthocyanosides.

Enfin, certains gènes n'agissent que pour augmenter ou diminuer

Source : MNHN, Paris

la quantité de pigment, et s'il y a coexistence de deux gènes d'action opposée, la quantité de pigment produit est évidemment moindre.

L'étude de *Dianthus Caryophyllus* faite par GEISSMAN et MEHLQUIST (1947) a bien mis en évidence l'action de gènes inhibiteurs ou « suppresseurs » dans trois variétés rouges de la fleur, de nuances différentes. Elles sont génétiquement identiques, sauf en ce qui concerne la quantité de ces gènes suppresseurs ; ainsi les anthocyannes y sont présents dans le rapport de 1 à 2 et à 4, d'où la différence de couleur. L'action des gènes est dans ce cas strictement quantitative.

De même, la présence simultanée de gènes dont l'un contrôle la formation de flavones et l'autre celle d'anthocyanols, crée une interaction qui peut rendre un des gènes récessif et par conséquent augmenter le pouvoir de l'autre (*Primula sinensis*).

En ce qui concerne les modifications de couleurs, la question est encore plus complexe. Tout d'abord, les gènes contrôleraient le *nombre d'hydroxyles* du noyau phényle fixé en 2. Trois gènes allélomorphes correspondraient à la pélargonidine, à la cyanidine et à la delphinidine (*Callistephus hortensis*). On pense que la formation de ces trois classes d'anthocyanols est en rapport avec des degrés d'oxydation différents ; ainsi les gènes contrôleraient selon le cas une oxydation ou une réduction, qui d'ailleurs ne serait pas toujours complète ; dans cette dernières hypothèse, on a affaire à un mélange de divers anthocyanosides.

On a pu établir qu'un état d'oxydation élevé est dominant par rapport à une oxydation plus faible. Aussi, connaissant la structure chimique des anthocyanosides, on saura que la structure delphinidine est dominante vis-à-vis de la cyanidine dont les hydroxyles ne se trouvent qu'en 3'-4' et non en 5', alors que la pélargonidine n'ayant qu'un hydroxyle en 4' est récessive par rapport aux précédentes. La transformation dans la plante de cyanidine en pélargonidine, ou de cyanidine en delphinidine (*Callistephus, Streptocarpus, Lathyrus*), est un caractère héréditaire dominant contrôlé dans chaque cas par un gène spécifique. Dans le *Verbena*, au contraire, les dérivés de la delphinidine peuvent être soit dominants, soit récessifs par rapport à ceux des autres types.

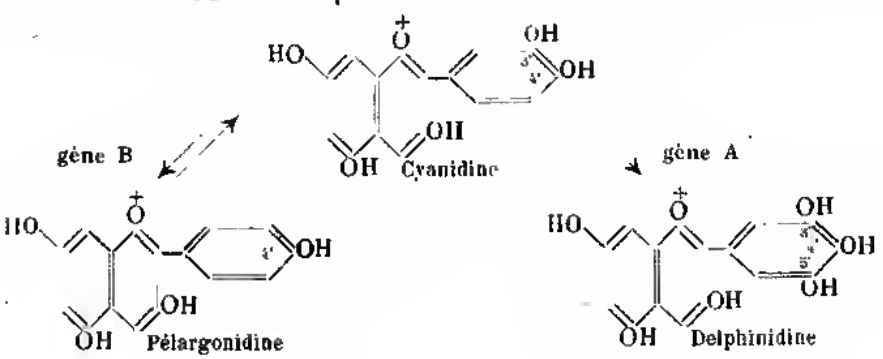



Fig. 1.

Source : MNHN, Paris

La régularité apparente que l'on remarque en général doit être due au sens de la mutation se faisant le plus souvent de la delphinidine à la cyanidine ou à la pélargonidine. Or cette mutation dépendrait de l'origine du gêne, le gêne d'un mutant étant habituellement récessif par rapport au gêne d'un type sauvage. Pour le *Verbena*, le facteur pélargonidine dominant provient d'un allélomorphe d'un type sauvage appartenant à une espèce contenant un dérivé de la pélargonidine, et le facteur récessif de la pélargonidine est apparu par mutation.

Les observations de Gascoigne, Ritchie et White (1948) sur la flore australienne sont particulièrement intéressantes. Les mutations, comme la sélection artificielle, ont pour effet d'accroître la présence de la pélargonidine et de la cyanidine aux dépens de la delphinidine. Il en est de même pour les diglucosides par rapport aux monoglucosides. Ces mêmes facteurs peuvent aussi augmenter la fréquence de la méthylation, les fleurs cultivées contenant des anthocyanols dont la méthylation est plus poussée que dans les fleurs sauvages. Le climat conditionnerait la distribution des anthocyanols, le type de l'hétéroside et son degré de méthylation.

D'autres plantes, telles qu'*Anagallis arvensis* où la mutation se fait de la pélargonidine à la delphinidine et où le dérivé delphinidine (fleur bleue) est récessif vis-à-vis du dérivé pélargonidine (fleur rouge), ainsi que *Salvia splendens*, en sont d'autres exemples.

Cependant, la formation des pigments ne peut pas toujours être expliquée par cette série de transformations allant du type le plus oxydé au moins oxydé et vice-versa. Ce type d'interaction s'accorde avec le schéma de la figure 1 (p. 152) basé sur la supposition que le gêne A conditionne la présence d'une oxydase spécifique pour la configuration cyanidine, alors que le gêne B détermine la présence d'une oxydase spécifique pour celle de la pélargonidine. A conduit à une oxydation en 5' alors que B le fait en 3'. Si le type cyanidine est le premier formé, comme l'évidence semble l'indiquer, il est nécessaire de supposer que l'oxydase correspondant au gêne B agit pour « renverser » la réduction en position 3', qui doit autrement se produire spontanément.

Cette compétition entre les processus d'oxydation et de réduction est des plus fréquentes. Selon l'intensité et la vitesse de ceux-ci, il peut y avoir, comme dans *Streptocarpus*, soit une augmentation du produit de réduction, soit au contraire une absence de ce produit, apparemment complète si la réduction a été beaucoup plus lente que l'oxydation ; la forme pélargonidine est alors récessive. Dans *Primula sinensis*, l'oxydation se fait plus vite que la réduction. L'hétérozygote ne contient pas de pélargonidine, mais on connaît un mutant qui en contient beaucoup ; la fleur est saumon foncé. Il y a dans ce cas accélération du processus de réduction. Dans le *Verbena* où l'intensité des deux processus est à peu près égale, on trouve souvent un mélange de dérivés de la pélargonidine et de la delphinidine.

*La formation du glucoside* dépend aussi de certains gênes qui

Source : MNHN, Paris

agissent spécifiquement. Dans le *Verbena*, il se forme soit un 3-monoside, soit un 3-5-dimonoside. Un certain gène doit déterminer l'union en position 5 avec la molécule d'hexose ou éliminer ce résidu glucosidique en même position. Dans « *Zea* » on trouve, soit le 3-glucoside de la quercétine, soit le 3-glucoside de la cyanidine, selon le gène dominant. Si les réactions sont incomplètes, on a des mélanges de mono et dimonosides.

En général, le dimonoside est dominant par rapport au monoside. Dans différentes espèces, deux types de glucosides coexistent, mais on ne connaît pas leurs relations génétiques (*Dianthus barbatus*, *D. Caryophyllus*, *Phlox Drummondi*). Dans le *Verbena*, on trouve à la fois des facteurs dominants et récessifs qui transforment le dimonoside en monoside, et on explique ce fait de la même manière que la transformation de la delphinidine en pélargonidine.

Un cas particulièrement intéressant est celui de *Dahlia variabilis*, étudié par LAWRENCE et SCOTT-MONCRIEFF (1935). Ces auteurs ont suivi les effets de quatre gènes dont deux produisent des anthocyanosides, un troisième déterminant la formation d'une flavone, l'apigénine, et le quatrième celle d'un pigment jaune vif, probablement flavonique également. Ces gènes exerceraient l'un sur l'autre des actions cumulatives ou suppressives. Ils contrôleraient aussi l'accumulation des matières premières devant servir à former les pigments. Les très nombreuses variations de couleurs que l'on observe dépendraient donc de leur dominance ou de leur récessivité réciproque.

Dans *Dianthus Caryophyllus*, GEISSMAN et MEHLQUIST (1947) trouvent dans les pétales de la fleur deux flavonols : quercétine et kaempférol, sous forme de glucosides, et deux anthocyanols, cyanidine et pélargonidine, à la fois à l'état de mono et de diglucosides. Dans certaines fleurs, la cyanidine n'est accompagnée d'aucun autre anthocyanol (forme magenta). L'un des flavonols prédomine toujours aux dépens de l'autre dont on a peine à déceler la trace, sinon par des réactions colorées.

Certains gènes sont nécessaires à la production d'anthocyanols. Ces auteurs ont montré que, dans ce cas, trois gènes complémentaires Y, I et A étaient nécessaires. Lorsque Y ou A sont récessifs, la fleur est blanche ; lorsque I est récessif, et Y et A dominants, elle est légèrement pigmentée, etc...

Des gènes « suppresseurs » donnent aussi aux pétales des nuances très pâles. Par exemple, les diglucosides d'anthocyanols sont produits par un gène M alors qu'avec l'allèle récessif m, les monoglucosides se forment. Le processus est le même, qu'il s'agisse de cyanidine ou de pélargonidine.

Certains gènes auraient aussi des effets « épistatiques » (BATESON, 1909), c'est-à-dire qu'ils arriveraient à masquer complètement les effets d'autres gènes, que pour cette raison on nommerait « hypostatiques ». Dans *Cheirantus Cheiri* par exemple, la présence d'un pigment caroténoïde jaune dissimulerait celle d'une flavone. Mais il est difficile de préciser ces effets dans chaque cas. L'épistasie serait due

Source : MNHN, Paris

à l'action simultanée de gènes dont l'un ne se manifesterait pas en présence de l'autre. Elle proviendrait également de certaines interférences dans les chaînes de réactions.

*La méthylation*, qui dépend de l'oxydation antérieure en certaines positions, est gouvernée par des gènes dont l'action est plus ou moins complète. Ainsi, dans *Streptocarpus*, la méthylation est complète avec les dérivés de la delphinidine, mais incomplète avec ceux de la cyanidine.

Dans ce cas où la méthylation est incomplète, on a des mélanges d'anthocyanosides. Dans *Lathyrus odoratus*, il existe de la malvine avec un peu de pétunidine. Les anthocyanosides non méthylés des séries de la dephinidine apparaissent en petites quantités, alors que l'on trouve 50 p. 100 d'anthocyanosides non méthylés dans la série cyanidine. Nous avons vu que le type glucosidique était en corrélation avec la méthylation. Dans les séries cyanidine, la méthylation est plus complète chez les 3-5 dimonosides que chez les 3-pentose-glucosides. La méthylation peut aussi dépendre de la présence d'un co-pigment ; en l'absence de celui-ci, elle est incomplète.

*La co-pigmentation* dépend elle-même de certains gènes. Une flavone, ne formant pas normalement de complexe d'addition avec l'anthocyanoside coexistant dans la même plante, peut être rendue active et se combiner avec ce dernier par l'intervention d'un gène spécifique. Dans *Lathyrus odoratus*, on observe des différences dans la quantité relative de co-pigment flavonique et d'anthocyanoside chez les fleurs diversement colorées. Les anthocyanosides peuvent même être remplacés complètement par des flavones (lutéoline, dans les fleurs jaunes, flavone non précisée dans les fleurs blanches).

Bien que Robinson ait montré que le pH du suc cellulaire n'a pas une action aussi générale qu'on l'avait cru sur la couleur des fleurs, il intervient cependant dans certaines limites. Or, ces différences d'acidité qui vont d'une demi à une unité de pH, et qui se limitent strictement aux cellules des pétales, sont gouvernées également par des gènes. L'exemple de *Primula sinensis* est assez caractéristique. On a trouvé qu'un gène P augmentait considérablement l'acidité du suc cellulaire. En son absence, celle-ci étant diminuée, la coloration de la fleur est modifiée. Trois autres gènes coexistent dans la plante. L'un conditionne la présence du 3-galactoside de la syringidine, l'autre, récessif, celle de la pélargonidine, et le troisième celle d'une flavone. On a observé, par interaction de ces quatre gènes, onze couleurs différentes pour cette même fleur.

Toutes ces observations et ces hypothèses s'accordent parfaitement avec l'étude de *Streptocarpus* faite par Lawrence, Scott-Moncrieff et Sturgess (1939) ; il nous paraît utile d'en donner un aperçu un peu plus détaillé.

Il existe deux groupes distincts de *Streptocarpus*, l'un acaule, l'autre pétiolé, comprenant chacun cinquante à soixante espèces. Ces groupes diffèrent par leur distribution géographique, leur morpho-

Source : MNHN, Paris

logie et aussi le nombre de chromosomes, l'un en possédant trente-deux, l'autre trente.

La plupart des espèces sont colorées de différentes nuances de bleu, à l'exception de *S. Dunnii*, rouge brique, contenant le 3-pentoseglucoside de la cyanidine et un 3 bioside de la cyanidine. Le *S. lutea* est blanc ivoire. Dans la majorité des espèces, on trouve de la syringidine ainsi qu'un peu de cyanine. Cependant, chez *S. polyanthus* et *S. gracilis*, il existe un mélange de 3-5 dimonosides de la syringidine, de la pétunidine et de la delphinidine.

La culture des hybrides, poursuivie pendant plus d'un siècle, a permis d'étudier à fond les individus obtenus. Ces hybrides peuvent être de sept teintes différentes : bleu (3-5 dimonoside de la syringidine), mauve (3-pentoseglucoside + 3-5 dimonoside de la syringidine), magenta (pæonidine + 3-5 dimonoside de la cyanidine), rose (pæonidine + 3-pentoseglucoside de la cyanidine + 3-5 dimonoside), rose pâle (3-5 dimonoside de la pélargonidine), saumon (3-pentoseglucoside + 3-5 dimonoside de la pélargonidine), ivoire (sans anthocyanosides). La couleur dépend en grande partie du changement dans l'état d'oxydation de la molécule et de variations dans le nombre des groupes glucidiques et leur point d'attache.

Ces sept pigments sont déterminés par quatre paires de gènes : A.a, R.r, O.o et D.d, combinés de manières variées. A est indispensable à la production des anthocyanols, puisque *S. lutea* n'en possède pas, et son action est également quantitative. L'anthocyanol produit par A est dérivé de la pélargonidine, mais si R est présent, il y a substitution en position 3' et l'on a des dérivés de la cyanidine. O provoque deux substitutions et donne des dérivés de la delphinidine, car il est épistatique par rapport à R. R et O sont indépendants et contrôlent le degré d'oxydation. Pélargonidine, cyanidine et delphinidine constituent une série multiple allélomorphe.

Le degré de méthylation est également sous la dépendance de gènes chez les homozygotes, car R produit un mélange de cyanidine et de pœonidine et O de la malvidine. D, produisant les 3-5 dimonosides existant dans les fleurs bleues, magenta et rose pâle, est dominant, et en son absence deux autres paires de gènes donneraient des mélanges de pentoseglucosides et de 3-5 dimonosides. O, D et o, d déterminent les couleurs bleu, mauve, magenta et rose, O d et o D étant responsables des espèces mauve et magenta. Finalement, les combinaisons de ces gènes peuvent donner naissance aux sept différentes classes de couleurs.

L'étude de *Lathyrus odoratus*, faite par Beale et ses collaborateurs (1940), est en accord avec les observations précédentes. Plusieurs facteurs caractéristiques : couleur, forme des pétales, sont pris en considération et l'on peut différencier les espèces et les genres, non seulement par les variations de ces facteurs, mais par la nature chimique du génotype. Une différence chimique ne portant que sur un seul facteur exprime l'activité d'un gène spécifique. Ainsi ces auteurs, ayant déterminé une série de facteurs, ont suivi entre autres la trans-

Source : MNHN, Paris

mission du facteur « salmon » (s m) et du facteur « bright » (b r). Dans le premier cas, sm est récessif par rapport au type sauvage pourpre et hypostatique au facteur « rouge » (e) et le type salmon ne se produit qu'en l'absence de e et sm à la fois ; sm n'est pas allélomorphe pour e. On a les types : pourpre : ESm ou E sm ; salmon : e sm ; rouge : e Sm.

Le facteur « bright » (br) rend la fleur plus foncée et plus rouge ; on n'observe son action que dans les fleurs pâles, par exemple mauves (co). Bright n'est pas complètement récessif vis-à-vis du type normal, bien que les hétérozygotes ne se distinguent absolument pas des homozygotes.

Au point de vue chimique, « bright » augmente la quantité d'anthocyanoside et diminue celle du co-pigment, c'est-à-dire qu'il a une action opposée à celle du « mauve » qui contient moins d'anthocyanoside et plus de co-pigment, sauf dans le cas où le facteur « marroon » (m) est présent ; alors co n'a pas d'action sur le co-pigment.

La fleur pourpre contient de la delphinidine ou ses dérivés, la fleur rouge de la cyanidine et la fleur « salmon » de la pélargonidine ou leurs dérivés. Le facteur « rouge » (e) se relie à la perte d'un seul hydroxyle en 3', quand l'allélomorphe dominant du « salmon » est présent, et avec la perte de deux OH en 3' et 5' quand coexiste l'allélomorphe récessif du salmon. Il en est de même pour sm vis-à-vis de e. On note aussi des différences dans la concentration du pigment, les « salmon » étant les plus pâles et les pourpres les plus foncées.

Enfin, il semble que, dans ce cas, les flavones et les anthocyanosides ne soient pas supprimés par les mêmes facteurs, alors que dans *Antirrhinum majus* et *Pharbitis Nil*, les mêmes facteurs suppriment les deux substances.

Beale et collaborateurs (1940) déterminent sept facteurs qui agissent sur les quantités de flavones et d'anthocyanosides. Ainsi, le facteur « mauve » réduit la quantité d'anthocyanoside et augmente celle des flavones, alors que les facteurs « dark wing » et « bright » ont l'action opposée ; « bright » et « marroon » suppriment complètement la flavone sans toucher à l'anthocyanoside. Il semble bien qu'on puisse constater ici une sorte de « balance » entre flavones et anthocyanosides, tous deux issus d'un précurseur commun. Le même phénomène jouerait en ce qui concerne les chalcones et Beadle (1945) rappelle le fait que les pigments de la couleur des yeux de la Drosophile sont soumis à la même loi de compensation.

L'étude de *Lathyrus* a prouvé que les facteurs modifiant par exemple l'état d'oxydation de l'anthocyanoside n'agissent pas toujours en même temps sur la flavone, ainsi qu'on pourrait le croire. Celle-ci peut demeurer au même degré d'oxydation et il n'y a pas de correspondance régulière entre la flavone et l'anthocyanoside présents.

La copigmentation ayant une action considérable sur les variations de couleur, Beale et coll. (1940) admettent que les gênes qui la contrôlent doivent avoir une vitesse de mutation bien supérieure à celles des autres variations, à moins que les variations des teneurs

Source : MNHN, Paris

relatives en flavones et anthocyanosides ne soient bien plus variées que tout autre facteur.

Le fait que les leucoanthocyanosides de l'enveloppe des graines correspondent aux anthocyanosides de la fleur et suivent ses variations d'une manière régulière, les uns et les autres ayant les mêmes réactions pour e et su, confirme la relation établie par ROBINSON entre les deux classes de substances.

Les caractères génétiques de *Lathyrus* suivent donc bien les règles générales définies jusqu'à présent. Il n'en est pas de même pour *Verbena* où les dérivés de la pélargonidine sont parfois dominants, parfois récessifs pour la delphinidine, où les monosides ont la même attitude incertaine vis-à-vis des dimonosides, où l'on trouve enfin des mélanges d'anthocyanosides dus à des facteurs incomplétement dominants ou qui amènent des modifications.

Cependant, ces quelques études très poussées du *Dahlia*, du *Lathyrus* et du *Verbena*, ont fait progresser considérablement le problème de la pigmentation des fleurs qui s'éclaircit utilement en associant la chimie à la génétique.

Les progrès réalisés dans d'autres domaines de la génétique s'accordent avec les connaissances acquises par la culture et l'étude des fleurs colorées. Le travail de BEADLE (1945) représente une intéressante mise au point de la génétique sur un plan général. En ce qui concerne la pigmentation des végétaux, cet auteur a précisé l'action des gènes qui interviennent dans la formation des anthocyanosides, en particulier du maïs. Il en tire des conclusions sur la spécificité de ces gènes qui seront sans doute utilisables dans des recherches ultérieures.

Le développement du pigment dans les différentes parties de la plante dépend d'une série de gènes non alléliques. Un de ceux-ci est la paire d'allèles A-a. Les allèles favorables des autres gènes étant présents, la plante sera colorée ou non selon qu'elle contient dans ses cellules un ou deux allèles A (AA ou Aa), ou seulement a. Les génotypes possédant A (AA et Aa) possèdent un dérivé de la cyanidine dans la tige, les feuilles et autres parties de la plante, alors que la forme homozygote récessive (aa) contient le dérivé de la quercétine correspondant.

On sait que certains gènes sont considérés comme « stables » lorsqu'ils n'entraînent que des mutations rares, alors que des mutations fréquentes seraient soumises à des gènes « instables ». Dans le cas étudié, l'allèle a est généralement très stable, mais il peut subir des mutations fréquentes s'il est en présence d'un gène dominant différent ; a se transforme en A ou en d'autres gènes dominants. Ce contrôle par le gène d'une mutation spécifique indique tout d'abord que a ne représente pas la perte complète de A ; en somme, il est « amorphe » (inactif), n'ayant plus sa fonction hétérocatalytique (c'est-à-dire qui catalyse la formation d'autres substances), mais seulement son rôle d'autocatalyseur (formation d'éléments semblables à lui-même). De plus, il est probable que le gène stable est impliqué dans

Source : MNHN, Paris

une des réactions de synthèse de l'anthocyanoside, bien que nous ne sachions pas encore de quelle manière agit ce gène.

On voit combien l'étude des gènes permet déjà actuellement de mieux expliquer ces variations de couleur dont nous ne pouvions jusqu'ici qu'observer les causes apparentes.

D'autre part, les pigments anthocyaniques apparaissent comme des substances infiniment précieuses du point de vue de la génétique, par les facilités qu'elles présentent pour étudier les variations de couleur déterminées par les gènes. Dans le domaine des végétaux, ces pigments fournissent un champ d'expériences utilisables pour les recherches génétiques appliquées aux êtres supérieurs.

***

Bateson (W.). — Mendel's principles of heredity. Cambridge (1909).
Beadle (G. W.). — *Chem. Rev.*, 37, 15 (1945).
Beale (G. H.), Robinson (G. M.) et Scott-Moncrieff (R.). — *J. Genetics*, 37, 375-88 (1939).
Beale (G. H.), Price (J. R.) et Scott-Moncrieff (R.). — *J. Genetics*, 41, 65-74 (1940).
Gascoigne (M.), Ritchie (E.) et White (D. E.). — *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 82, 44-70 (1939).
Geissman (T. A.) et Mehlquist (G. A. L.). — *Genetics U.S.A.*, 32, 410-33 (1947).
Goldschmidt (R.). — *Physiological Genetics*, 375 p., Mac-Graw Hilt Book C°, édit. New-York (1938).
Lawrence (W. J. C.) et Price (J. R.). — *Biol. Rev.*, 15, 35-37 (1940).
Lawrence (W. J. C.) et Scott-Moncrieff (R.). — *J. Genetics*, 30, 165-226 (1935).
Lawrence (W. J. C.), Scott-Moncrieff (R.) et Sturgess (V. C.). — *G. Genetics*, 38, 229 (1939).
Robinson (R.). — *Nature*, 137, 172-3 (1936).
Wheldale-Onslow (M. W.). — *Nature*, 129, 601-4 (1932).

Source : MNHN, Paris

## ROLE PHYSIOLOGIQUE DES PIGMENTS BENZOPYRANIQUES DANS LA PLANTE.

De nombreux auteurs ont tenté d'élucider le rôle des anthocyanosides dans la physiologie des végétaux, mais bien peu se sont intéressés à celui des pigments flavoniques ; cela tient sans doute à la vive coloration des premiers, qui permet de reconnaître plus aisément leur présence. Malgré ces travaux, et comme nous allons le voir, les contradictions se sont accumulées, et aucune preuve satisfaisante d'un rôle physiologique défini n'a pu être apportée jusqu'à présent.

Les anthocyanosides ont-ils un rôle de régulateur vis-à-vis de la lumière et de la température ?

WHELDALE-ONSLOW a longuement relaté dans son livre (1925) les différentes théories proposées ainsi que les critiques auxquelles elles ont donné lieu. Rappelons seulement ici que KERNER, qui fut avec OLIVER (1894) l'un des premiers à étudier cette question, prétendit que le pigment anthocyanique interceptait les rayons nuisibles au métabolisme de la plante, et en même temps les transformait en chaleur ; ceci expliquerait la production abondante de pigments par les plantes alpines. Ce rôle d'écran contre un excès de lumière, donc de protection de la chlorophylle, parut confirmé par des expériences de KNY (1892) et de WIESNER (1894). KEEBLE (1895), un peu plus tard, admettait aussi ce rôle protecteur contre une trop forte insolation et un excès de chaleur.

Comme KERNER, STAHL (1896) attribua au pigment anthocyanique la possibilité de transformer les rayons lumineux en chaleur, mais il reprit aussi l'idée de COMES (1879-1880), qui voyait un rapport étroit entre l'absorption de la lumière et la transpiration des plantes. Cette transpiration ne s'accroît que légèrement sous l'influence de la lumière de la même couleur que l'organe lui-même, mais elle s'accroît considérablement lorsque les rayons sont d'une couleur complémentaire.

STAHL (1896) prouva, par des expériences précises, que la température des feuilles rouges était plus élevée que celle des feuilles vertes, et que d'autre part elles possédaient moins de stomates. Il conclut de ces observations que, dans les régions tempérées, la pigmentation rouge régularisait le métabolisme de la plante aux basses températures, et que dans les forêts épaisses et ombragées des régions tropicales, le pigment augmentait la transpiration provoquée par l'élévation de température. Le petit nombre de stomates dans les parties rouges permet de limiter cette transpiration qui pourrait être excessive, et ainsi les stomates restent ouverts plus longtemps et activent la transpiration et la photosynthèse.

Ces vues furent fortement critiquées par EWART (1897), dont les résultats expérimentaux sont assez différents. Pour cet auteur un

Source : MNHN, Paris

excès de lumière peut inhiber la photosynthèse, et le pigment anthocyanique s'oppose à cette inhibition en protégeant la plante contre cet excès de lumière. Le pigment absorbe surtout le vert et le bleu, nuisibles à la chlorophylle ; si, selon STAHL il absorbait de la chaleur, ce serait plutôt dans la partie rouge du spectre. De même, la rareté des pigments anthocyaniques dans les stomates provient du fait que ces derniers réagissent à la lumière et qu'il est important qu'ils soient exposés à la même intensité de lumière que le reste de la feuille.

Plus tard, SMITH (1909) confirma cependant une des idées de STAHL ; le rôle des pigments anthocyaniques était bien d'élever la température de la feuille, mais il ne pouvait préciser dans quel but.

KOSAKA (1933) trouva également une transpiration plus élevée dans les organes colorés et l'attribua à un accroissement de l'absorption de la chaleur par les pigments anthocyaniques.

ZANONI (1934) qui, nous le verrons plus loin, a étudié particulièrement les échanges respiratoires dans les tissus colorés par les pigments anthocyaniques comparés aux tissus chlorophylliens et aux tissus blancs, a conclu que la présence des anthocyanosides correspondait à une activité respiratoire plus intense, liée à son tour probablement à un mécanisme *thermochimique* dépendant de l'absorption de l'énergie *lumineuse*. Le pigment fixe et utilise l'énergie ambiante, et c'est ainsi que s'accentue la différence de métabolisme basal (tel qu'on le comprend chez l'animal) entre deux tissus dont l'un est blanc et l'autre pigmenté par les anthocyanosides. On ne peut dire s'il y a action directe de la lumière dans le sens photochimique ou dans le sens physiologique, par un effet stimulant.

GROBER (1944) a observé que, dans les organes colorés des plantes d'Afrique du Sud, la perméabilité aux rayons lumineux était considérablement diminuée.

Une augmentation de l'absorption de lumière dans la région moyenne du spectre a été signalée par SEYBOLD (1942) chez les feuilles de *Corylus* ; il pense cependant que ces pigments ne prennent aucune part aux réactions photochimiques. S'ils absorbent accessoirement de la lumière et donnent de ce fait à la plante une certaine énergie, leur fonction physiologique n'est certainement pas liée à leur nature de matière colorante. LAWRENCE, PRICE, G. et R. ROBINSON avaient d'ailleurs exprimé la même opinion en 1939, lorsqu'ils disaient que la formation des anthocyanosides leur apparaissait comme un processus « aveugle », ayant peu de relation avec les besoins plus spécialisés de la plante.

Cependant différents auteurs ont attribué au pigment un rôle important dans l'assimilation. Le fait constaté par WILLSTÄTER et coll. (1918) que les organes colorés en rouge avaient une assimilation égale à celle des feuilles vertes est confirmé par KUILMAN en 1930, qui trouve même que l'assimilation y est plus intense.

Sur *Perilla nankinensis, Abutilon Avicennæ, Oryza sativa*, dont les feuilles et les tiges contiennent des anthocyanosides, KOSAKA (1943) constate que l'assimilation est réglée par l'apparition de ces derniers,



Source : MNHN, Paris

au moins en période de croissance et quand la température n'est pas trop élevée. Dans *Abutilon* et *Datura* dont les tiges seules sont pigmentées, il en est de même, ce qui laisserait supposer que les chromogènes eux-mêmes interviennent dans l'assimilation. Hiroshi (1933) constate également un accroissement du pouvoir assimilateur lié à la présence des pigments anthocyaniques ou de leurs chromogènes.

Cependant Molisch dès 1926 avait nié le rôle des anthocyanosides dans l'assimilation du $CO_2$. Kullman en 1930 obtint des résultats assez différents selon la plante étudiée. Chez *Corylus maxima*, *Acer platanoïdes*, *Malus pumila*, l'assimilation de $CO_2$ était, par gramme de chlorophylle, plus grande dans les feuilles rouges que dans les feuilles vertes, égale dans celles de *Paeonia albiflora* et *Berberis Neuberti*, moindre dans les feuilles rouges de *Fagus sylvatica*. D'après Smith (1949), la fonction du pigment paraît être reliée à la libération de l'oxygène plutôt qu'à l'absorption de $CO_2$.

Nous avons vu que Seybold (1942) n'admet pas que les pigments puissent avoir un rôle physiologique en tant que matières colorantes ; certains auteurs ont justement supposé que c'était par leur qualité de glucosides qu'ils intervenaient.

Kurt Noack, puis Jonesco en 1922 ont pensé que les glucosides sont utilisés par la plante, soit au cours de la photosynthèse lorsque l'assimilation chlorophylienne est très intense, soit comme substances de réserve au cours de la maturation et du développement, ou bien au moment de la germination et de la reprise du développement. Jonesco a observé une disparition des glucosides dans les plantes tenues à l'obscurité et dans celles qui meurent. Il croit qu'il se ferait une hydrolyse sous l'action de certaines diastases, et que les sucres des glucosides peuvent être utilisés par la plante. Par une série de dosages sur des plantes décolorées à l'obscurité, il constate une diminution des flavonosides et des anthocyanosides et une abondance de corps phénoliques libres. Il pense que l'anthocyanoside est dédoublé lui aussi sous l'influence des diastases avec libération puis utilisation du glucide qui sert à la nutrition de la plante ; la quantité d'anthocyanols libres augmente, alors qu'elle est généralement minime à l'état normal.

Une observation assez voisine a été faite par Ermolaeva et Shcheglova (1948) au cours du développement de *Perilla ocymoïdes* et *Perilla nankinensis*. Lorsque la plante passait de la phase végétative à la phase reproductrice, la teneur en anthocyanosides tombait brusquement, cette chute pouvant atteindre 45 p. 100 dans *P. nankinensis* et le pigment étant totalement absent dans *P. ocymoïdes*.

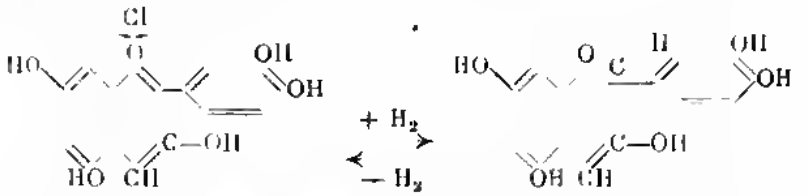
D'après Ahmed et Fahmy (1949), il existerait un parallélisme entre l'apparition de l'anthocyanoside et la formation d'un alcaloïde dans *Hyoscyamus muticus*. De même, Shear et Horsfall (1948) ont signalé un rapport entre la teneur en azote et la couleur des feuilles du pommier Stayman.

L'hypothèse d'un rôle respiratoire a été émise et soutenue il y a déjà longtemps par Palladin (1908-9) qui attribua aux pigments

Source : MNHN, Paris

anthoryaniques un rôle de « pigments respiratoires ». Mais le mécanisme d'oxydation directe proposé par cet auteur est difficile à admettre. Zanoni (1934) qui, nous l'avons déjà dit, avait constaté une augmentation des échanges respiratoires dans les tissus pigmentés, pense que les pigments anthocyaniques pourraient intervenir, comme le font les substances flavoniques (voir plus loin) dans la chaîne des oxydo-réductions, pour libérer et activer l'hydrogène arraché aux substrats.

Reichel et Burkart (1937) attribuent également un rôle aux composés anthocyaniques en tant que système oxydo-réducteur. Ils ont constaté que les anthocyanosides et les anthocyanols sont décolorés par la levure à 37° dans le vide, et que les formes « leuco » obtenues subissent une déshydrogénation lorsqu'on les expose à l'air. En présence du pigment, les aldéhydes sont convertis en acides. Le processus peut être répété. Après réduction en un leuco-dérivé, l'anthocyanol se réoxyderait à l'air. C'est l'oxygène pyranique qui serait le groupement actif, grâce à la transformation réversible : sel d'oxonium ⇄ O bivalent.




Il faut bien constater avec Frey-Wyssling (1942) et Robinson que rien n'est solidement établi en ce qui concerne le rôle physiologique des pigments anthocyaniques. Sans aller jusqu'à les considérer, selon Frey-Wyssling (1942), comme des produits de déchets ayant la forme de glucosides afin d'être solubilisés dans l'eau et ainsi éliminables dans le suc cellulaire, on peut douter cependant qu'ils interviennent, comme le prétendent Stiles (1936) et Jonesco (1922), par leur nature de glucosides, soit dans la respiration, soit dans la nutrition de la plante.

Au contraire, il semble qu'ils puissent jouer un rôle important dans l'attraction des insectes et des oiseaux. Dès 1793 Sprengel avait affirmé que c'était la vraie signification des couleurs des fleurs. D'après certains auteurs, les abeilles seraient particulièrement sensibles aux bleus et aux violets, les oiseaux aux rouges. Ces idées sont fort discutées, mais il est possible qu'on arrive à déterminer une certaine correspondance entre la nature et la quantité de pigment d'une fleur et les insectes ou les oiseaux qui les préfèrent à d'autres. On expliquerait ainsi la grande variété des anthocyanosides et leur distribution géographique.

En ce qui concerne les flavones, le rôle physiologique principal qu'on leur attribue se rattache à leur intervention dans les mécanismes d'oxydo-réduction ayant lieu dans la plante.

Si Zanoni (1934) avait déjà pressenti ce rôle des flavones, c'est Szent-Gyorgyi (1937-1938) qui a établi le mécanisme de leur action.

Source : MNHN, Paris

Dans les végétaux, les oxydations cellulaires, c'est-à-dire la combustion des atomes d'hydrogène arrachés aux métabolites par l'action des diastases déshydrogénantes, s'accomplit sous l'action d'un certain nombre de ferments intervenant chacun dans une chaîne de réactions spécifiques. Parmi ces chaînes de réactions, les deux plus importantes font intervenir, d'une part des oxydases capables d'oxyder certains polyphénols, en l'espèce le catéchol ou orthodihydroxybenzène, d'autre part les oxydases qui oxydent l'acide ascorbique, les acide-ascorbique-oxydases. En même temps, une peroxydase intervient pour détruire l'excès d'eau oxygénée qui se forme au cours de l'auto-oxydation des catéchols par la polyphénoloxydase ou de l'acide ascorbique par l'acide-ascorbique-oxydase.

Au cours de cette oxydation, une molécule de catéchol est transformée en un quinol, qui est ensuite réduit par l'hydrogène des métabolites. Mais l'eau oxygénée qui en résulte est immédiatement décomposée par la peroxydase présente, l'oxygène libéré étant utilisé pour oxyder une seconde molécule de catéchol. On explique ainsi le noircissement qui apparaît si souvent lorsque l'on coupe ou que l'on traumatise de nombreux organes végétaux, en particulier beaucoup de fruits ; dans ce cas le mécanisme fermentaire est perturbé, le quinol formé à partir du catéchol n'est plus réduit et s'oxyde spontanément à l'air libre en pigments mélanoïdiques.

De même, en présence d'acide ascorbique et de son oxydase, il existe toujours une peroxydase très active. Cette peroxydase pourrait oxyder une deuxième molécule d'acide ascorbique, mais cette réaction est relativement lente ; c'est sur un phénol qu'elle agit et ce phénol est précisément un dérivé flavonique. Ce dérivé est transformé en un quinol, qui à son tour oxyde une deuxième molécule d'acide ascorbique en se retransformant en flavone.

Ainsi les flavones interviennent dans la chaîne des réactions d'oxydation comprenant l'acide ascorbique et son oxydase spécifique, servant d'intermédiaire entre le peroxyde formé et la fixation de l'oxygène de ce peroxyde sur une deuxième molécule d'acide ascorbique. Effectivement, HUSZAK, en 1937, a pu montrer que l'ériodictyol et le quercétol accéléraient l'oxydation de l'acide ascorbique dans la plante. Ce même auteur attribue les colorations rouges, violettes ou brunes de certaines parties des plantes à l'oxydation des pigments flavoniques.

On peut résumer la chaîne des réactions proposées par SZENT-GYORGYI dans le schéma suivant :

$$O_2 + \underset{(1^{re}\ \text{molécule})}{\text{ac. ascorbique}} \xrightarrow{\text{(ac. ascorbique-oxydase)}} \text{ac. déhydro-ascorbique} + H_2O_2$$

$$H_2O_2 + \text{flavone} \xrightarrow{\text{(peroxydase)}} H_2O + \text{Forme quinonique de la flavone}$$

$$\text{F. quinonique de la flavone} + \underset{(2^{e}\ \text{molécule})}{\text{ac. ascorbique}} \longrightarrow \text{ac. débydroascorbique} + \text{flavone}$$

Source : MNHN, Paris

Si l'on accepte les conceptions de SZENT-GYORGYI (1937-38), on voit que les flavones ont un rôle de premier plan dans le métabolisme de la plante, puisqu'une partie importante des oxydations végétales nécessite leur présence. Nous verrons dans un autre chapitre que ces conceptions jouent aussi un rôle essentiel pour expliquer l'acitivité vitaminique des flavones dans les organismes animaux.

*
**

AHMED (Z. F.) et FAHMY (I. R.). — *J. Am. Pharm. Assoc.*, 38, 479-83 (1949).
BLANK (F.). — *Botan. Rev.*, 13, 241-317 (1947).
BOULANGER (P.). — Exposés annuels de Biochimie Médicale, 4e série, Masson, édit., Paris (1944).
COMES (O.). — *Rend. Acc. Sc., Napoli*, 12, 267-82 (1879) ; *Mem. Acc. Lincei, Roma*, 7, 55-88 (1880) ; *C. R. Acad. Sci.*, 91, 335 (1880) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 135).
ERMOLAEVA (E. Y.) et SUCHEGLOVA (O. A.). — *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 60, 901-3 (1948) ; (in *Chem. Abstr.*, 43, 279).
EWART (A. J.). — *Ann. Bot.*, 11, 439-480 (1897) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 138).
FREY-WISSLING (A.). — *Naturwissenschaften*, 30, 500 (1942).
GROBER (J.). — *Zeits. Naturforsch.*, 77, 68-85 (1944).
HIROSHI (K.). — *J. Dept. Agr. Kyushu Imp. Univ.*, 3, n° 9 (1933).
HUSZAK (I.). — *Z. Physiol. Chem.*, 247, 239-47 (1937).
JONESCO (S.). — *Ann. Sci. Nat.*, 4, 310-400 (1922).
KEEBLE (F. W.). — *Ann. Bot.*, 9, 59-93 (1895) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 133).
KERNER VON MARILAUM (A.) et OLIVER (F. W.). — The natural history of plants. London (1894).
KNY (L.). — Estratto dagli atti del Congresso Botanico Internaziole (1892).
KOSAKA (H.). — *J. Dept. Agr. Kyushu Imp. Univ.*, 4, 95-126 (1933).
KUILMAN (L. W.). — *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 33, 876-8 (1930).
LAWRENCE (W. J. C.), PRICE (J. R.), ROBINSON (G. M.) et ROBINSON (R.). — *Trans. Roy. Soc.*, 230, 149-78 (1939).
MOLISCH (H.). — Pflanzenbiologie in Japan auf Grund eigener Beobachtungen (1926).
NOACK (K.). — *Z. Botan.*, 14, 1-74 (1922).
PALLADIN (W.). — *Ber. Deut. Botan. Ges.*, 26, 389-94 (1908) ; *Biochem. Z.*, 18, 151-206 (1909).
REICHEL (L.) et BURKART (W.). — *Naturwissenschaften*, 25, 318 (1937).
SEYBOLD (A.). — *Chem. Ztg.*, 66, 497-8 (1942).
SHEAR (G. M.) et HORSFALL (F. L.). — *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.*, 52, 57-60 (1948).
SMITH (A. M.). — *Ann. R. Bot. Gard. Ceylan*, 4, 229-98 (1909) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 142).
SMITH (J. H. C.). — *J. Chem. Education*, 26, 631-8 (1949).
SPRENGEL (C. K.). — Das entdeckte Geheimnis der Natur im Bau und in der Befruchtung der Blumen (1793) (*in* BLANK, p. 284).
STAHL (E.). — *Ann. Jard. Bot. Buitenzorg*, 13, 137-216 (1896) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 136).
STILES (W.). — An introduction to the principles of plant physiology (1936).
SZENT-GYORGYI (A.). — *Riokhimiya*, 2, 151-3 (1937) ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 20, 846-58 (1938).
WIESNER (J.). — *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, 103, 8-36 (1894) (*in* WHELDALE-ONSLOW, p. 133).
WILLSTÄTTER (R.) et STOLL (A.). — Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensaure (1918).

Source : MNHN, Paris

# ACTIONS PHARMACOLOGIQUES DES ANTHOCYANNES ET DES FLAVONES.

## Flavones et vitamine P.

C'est en 1936 que Szent-Gyorgyi et ses collaborateurs décrivirent pour la première fois l'action sur les symptômes vasculaires des extraits de certains fruits, en particulier du Paprika et du jus de Citron. Au cours du scorbut, les symptômes hémorragiques ne sont pas améliorés par l'acide ascorbique seul, alors que les extraits de ces fruits ramènent à la normale la résistance capillaire. Il se trouvait donc, dans certains fruits, à côté de l'acide ascorbique, une ou des substances agissant spécifiquement sur la perméabilité capillaire.

Szent-Gyorgyi isola du jus de citron une substance bien cristallisée, de couleur jaune, qui avait certains caractères des dérivés flavoniques ; elle fut appelée citrine.

Les premiers résultats obtenus au point de vue clinique avec la citrine se montrèrent remarquables, en particulier dans des cas de purpura vasculaire chez l'homme. Par injections intraveineuses, on obtenait la disparition des symptômes hémorragiques et le retour à la normale de la perméabilité capillaire. D'une manière générale, l'action thérapeutique était si nette que l'on pouvait considérer la citrine comme une véritable vitamine, que Szent-Gyorgyi appela vitamine P (vitamine de perméabilité).

Avec Brückner, en 1936, Szent-Gyorgyi établit la nature chimique de la citrine. Il s'agissait d'un mélange de deux glucosides du groupe des substances flavoniques, et plus particulièrement de glucosides flavanoniques. L'un serait l'hespéridine, l'autre un glucoside de l'ériodictyol, ces deux corps étant deux formes différentes de la flavanone des oranges et des citrons.

Nous avons vu que l'hespéridine est un flavanonoside ayant pour aglycone l'hespérétine liée à deux sucres : un rhamnose et un glucose ; c'est un rhamnosido-6-glucoside. L'ériodictyne est un rhamnoside de l'ériodictyol qui diffère du précédent en ce qu'il ne possède pas de groupe méthyle en 4'. Le fait que dans les fruits qui ne sont pas encore mûrs, on trouve beaucoup d'hespéridine et peu d'ériodictyne, permet de supposer que pendant la maturation il se ferait une déméthylation de l'hespéridine en ériodictyne. Ces deux substances ont toutes les propriétés des flavanones, mais l'hespéridine est insoluble dans l'eau et cristallise facilement alors que l'ériodictyne est soluble et ne cristallise pas.

Szent-Gyorgyi (1938) a également montré que la citrine contenait aussi un autre glucoside, flavonolique et non flavononique, la querci-

Source : MNHN, Paris

trine, glucoside de la quercétine, qui provoquerait une hypoteusion passagère après injection de citrine. La quercitrine donne par hydrolyse une molécule de rhamnose et une molécule de quercétine (5,7,3',4' tétrahydroxyflavonol).

Bentsath, Rusznyack et Szent-Gyorgyi en 1937 montrèrent, par des expériences sur le cobaye, que le scorbut expérimental est une avitaminose mixte C et P. L'hespéridine et l'ériodictyne seraient actifs sur l'avitaminose P, mais le quercitroside est inactif. C'est donc la structure flavanonique qui conditionnerait l'activité vitaminique P.

Mais Zilva (1937), ayant étudié ces mêmes substances sur le cobaye, obtint des résultats en contradiction avec ceux de Szent-Gyorgyi. La citrine, pas plus que l'hespéridine et l'ériodictyol n'agissent sur l'apparition des hémorragies. Les résultats obtenus par l'école hongroise s'expliqueraient, selon Zilva, par la présence d'acide ascorbique dans les préparations employées. Effectivement, Bensath et Szent-Gyorgyi (1937) admirent peu de temps après que de petites quantités d'acide ascorbique étaient indispensables pour que la citrine fut active.

Nous avons vu plus haut (p. 164) le rôle attribué par Szent-Gyorgyi aux dérivés flavoniques dans les phénomènes d'oxydation de l'acide ascorbique. La découverte d'Huszack en 1938 prouvant que le système peroxyde-peroxydase n'oxyde que lentement l'acide ascorbique, alors que certains diphénols, et en particulier les flavonols, accélèrent notablement cette oxydation (quercétol, ériodictyol), inclina Szent-Gyorgyi à modifier son schéma de la manière suivante, en ce qui concerne les plantes à peroxydase :

I. Ac. ascorbique + ac. ascorbique-oxydase ⟶ ac. déhydroascorbique + $H_2O_2$

II. $H_2O_2$ + peroxydase + flavone + ac. ascorbique ⟶ ac. déhydroascorbique

La flavone joue donc le rôle de co-ferment de ce système fermentaire.

Dans l'organisme animal, les flavones auraient une fonction analogue et c'est pourquoi une trace d'acide ascorbique est nécessaire pour rendre la citrine active. De nombreux auteurs se sont ralliés à cette hypothèse, et Zacho (1939) en particulier a bien établi que le cobaye scorbutique dont la résistance capillaire est diminuée n'est pas amélioré par l'acide ascorbique seul, alors que les extraits préparés par Szent-Gyorgyi se montrent actifs dans ce cas.

Rusznyack et Benko en 1941 ont confirmé ces résultats sur le rat qui, soumis au régime scorbutigène, ne montre que des symptômes d'avitaminose P, disparaissant par administration de citrine et de glucosides flavoniques.

Lavollay avait, dès 1940, émis l'hypothèse suivante : le tonus des capillaires est contrôlé par l'adrénaline, qui s'oxyde très rapidement. L'action de certaines substances, plus particulièrement de l'extrait d'oranges, sur la résistance et la perméabilité capillaire,

Source : MNHN, Paris

pourrait s'expliquer par le fait qu'elles inhibent fortement l'auto-oxydation de l'adrénaline ; une telle inhibition a pour conséquence de prolonger l'effet pharmacodynamique de l'adrénaline. L'activité sur la résistance capillaire et le pouvoir protecteur sur l'oxydation de l'adrénaline vont de pair. D'autre part, dans le système peroxyde-peroxydase indiqué par SZENT-GYORGYI, l'adrénaline pourrait remplacer la deuxième molécule d'acide ascorbique et l'on aurait, dans le règne animal, le schéma suivant :

« peroxyde-peroxydase-flavone-adrénaline ➤ adrénochrome ».

Des essais furent alors entrepris par LAVOLLAY et NEUMANN avec des dérivés flavoniques variés. L'oxydation dans le système :

eau oxygénée - peroxydase - flavone - adrénaline

serait accrue par ces substances dans l'ordre suivant : morine, quercétine, lutéoline, rhamnétine, quercitroside, rutoside ; l'hespéridine et le naringoside sont sans effet. LAVOLLAY (1942) a d'ailleurs mis au point un appareil permettant de mesurer l'effet inhibiteur de l'adrénaline sur l'intestin isolé de cobaye dans une solution de Tyrode ; cet effet est abrégé par autooxydation de l'adrénaline. Quand on ajoute au bain de Tyrode certains dérivés hydroxylés flavoniques, la durée de l'action de l'adrénaline est considérablement augmentée. L'ordre d'activité indiqué pour les dérivés flavoniques marche de pair avec leur effet physiologique.

CLARK et GEISSMAN (1949) ont étudié sur l'intestin isolé du lapin l'augmentation des effets de l'adrénaline par différents composés flavoniques. La structure moléculaire essentielle à l'activité est la 3, 3', 4'-trihydroxyflavone. Un noyau o.dihydroxybenzène n'est pas absolument nécessaire. Ont à peu près la même action que la rutine : la 3'-4' dihydroxyflavone, le d.catéchol, le l.épicatéchol, la 3-hydroxy 3'-4' diméthoxyflavone, la citrine.

LECOQ, CHAUCHARD et MAZOUÉ, ayant constaté sur le cobaye privé d'acide ascorbique que les symptômes neuro-musculaires sont retardés par administration de vitamines P, admettent que celle-ci protège aussi l'acide ascorbique de l'oxydation.

Les expériences de VON EULER et MALMBERG (1937) sur le taux d'érythrocytes du sang de cobaye, ont montré que l'activité des vitamines C et P ne s'exerçait que sur le cobaye scorbutique et non sur l'animal sain. L'association des deux vitamines avait un effet prolongé que ne montrait pas chacune d'elles isolément.

SCHMIDT et SAUBERMANN (1942) observent également une action favorable de la citrine sur la pression oculaire du lapin avec un hydrophtalmus congénital et non sur celle du lapin normal, mais l'association d'acide ascorbique à la citrine n'accroît pas cette action.

Il est certain qu'on se heurte dans l'expérimentation sur l'animal à de multiples difficultés, et qu'il est difficile d'évaluer exactement les résultats obtenus avec telle ou telle substance.

Etudiant *in vivo* avec PARROT l'action des dérivés flavoniques sur

Source : MNHN, Paris

la membrane nictitante du chat, LAVOLLAY constata que les dérivés de la phénylbenzo-γ-pyrone ne modifiaient pas sensiblement la contraction provoquée par l'adrénaline, alors qu'une autre substance, le catéchol : 3,5,7,3',4',pentahydroxyphényl-benzo-γ-pyrane, provoque une amplification importante de la contraction de la membrane nictitante. De plus, chez le cobaye, une seule injection intrapéritonéale de 2 mg de catéchol augmente considérablement la résistance capillaire et prolonge les effets physiologiques de l'adrénaline.

On sait que les catéchols s'apparentent aux flavones. Certains auteurs ont même émis l'hypothèse qu'au cours du développement de la plante, il pourrait se faire un passage de la flavone à l'anthocyanol, puis au catéchol. A la mort de la plante, le catéchol constituerait en grande partie le produit terminal (voir p. 118).

Les catéchols possèdent dans leur formule deux carbones asymétriques ; on en connaît quatre isomères, qui sont les d- et l-catéchols et d- et l-épicatéchols. C'est le mélange de ces isomères qui serait actif pour PARROT, LAVOLLAY, SEVESTRE et GALMICHE, et d'autant plus que la teneur en épicatéchol est plus grande. Par des cristallisations successives, ils ont isolé un produit cependant encore impur qui, injecté dans un cas de purpura chronique, a augmenté la résistance capillaire et amélioré l'état général.

GERO, en 1947, compara l'action des catéchols et de la citrine sur l'oxydation de l'acide ascorbique. Il utilise la méthode de dosage de cet acide par réduction photochimique du bleu de méthylène. En présence d'un mélange d'épimères du d-catéchol pris comme type de vitamine P, la quantité de bleu de méthylène décoloré est moindre pour une même quantité d'acide ascorbique si l'on accroît la concentration des catéchols. Il y aurait donc action inhibitrice. Or les catéchols, seuls, ne décolorent pas le bleu de méthylène. Avec la citrine, l'oxydation de l'acide ascorbique fut également diminuée et même davantage qu'avec le catéchol. On peut se demander si l'activité biologique est liée à cette propriété, comme le pensent PARROT et ses collaborateurs qui croient les préparations de catéchol plus actives sur la résistance capillaire que la citrine. On doit évidement tenir compte de la difficulté de se procurer des préparations d'égale valeur, l'activité dépendant de la teneur en épicatéchol qui n'a pu être obtenu à l'état de pureté.

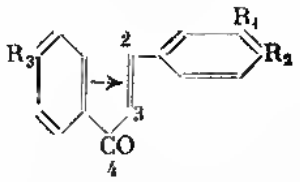
D'autre part, en 1943, HIGBY, ayant constaté lui aussi que l'hespéridine et l'ériodictyol purs obtenus à partir de la citrine n'étaient pas actifs sur la résistance capillaire, pensa que l'insolubilité dans l'eau de l'hespéridine était en cause. Il rechercha des combinaisons solubles à partir du citron, ayant les effets de la vitamine P. Il trouva un pigment jaune hydrosoluble actif, et établit qu'it était identique à la forme chalcone de l'hespéridine synthétique. Déjà WAWRA et WEBB avaient trouvé en 1942 un complexe protéique de la forme chalcone de l'hespéridine dans l'extrait aqueux de peaux de citron, actif sur la résistance capillaire.

SCARBOROUGH, ayant isolé en 1945 le même pigment jaune, con-

Source : MNHN, Paris

sidéra l'hespéridine comme une *provitamine* dont le composé actif, après absorption par l'organisme, serait précisément cette forme chalcone. D'autres substances seraient également efficaces, tels certains extraits solubles dans l'eau dont la nature n'est pas exactement connue et que POLLARD considère comme des glucosides de type flavonique. En fait, le nom de vitamine P serait une désignation collective comprenant un certain nombre de substances plus ou moins bien définies.

En 1942, WAWRA et WEBB, au cours de leur étude du complexe protéine-hespéridine-chalcone, démontrèrent qu'il doit exister un équilibre entre l'hespéridine sous forme de glucoside flavanonique et son isomère ouvert : la chalcone-hespéridine (3', 2', 4', 6' tétrahydroxy-4-méthoxychalcone), équilibre penchant vers cette dernière en milieu alcalin et vers la forme flavanone en milieu acide. La chalcone peut former des complexes avec d'autres protéines et il est probable qu'à l'intérieur des tissus, ces complexes expliquent sa solubilisation. Ces mêmes complexes pourraient aussi servir de transporteurs d'hydrogène dans les tissus animaux. Et, comme nous l'avons déjà dit, WAWRA et WEBB ont observé expérimentalement qu'en effet la forme chalcone de l'hespéridine diminue la fragilité capillaire et empêche les hémorragies locales. HUGHES et PARKES à la même époque (1946) différenciaient les formes chalcones les plus actives de celles qui le sont moins. L'hydrogénation de la double liaison en 2 et 3 supprime l'activité. Les formules données ci-dessous indiquent, dans le schéma A, les substitutions les plus efficaces :

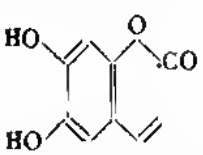



A

$R_1$=OH....$R_2$=OH....$R_3$=H actif
» OH.... » $OCH_3$.. » OH actif
» $OCH_3$.. » OH.... » OH peu actif
» H..... » OH.... » H actif

Ces mêmes auteurs ont préparé toute une série de dérivés hydrosolubles des chalcones (glucosides d'esters phosphoriques, etc.) qui sont tous extrêmement actifs.

D'autre part, LAVOLLAY a trouvé que la phlorétine (hydrochalcone) et son glucoside, la phlorizine, agissent également. Et, fait plus curieux, une coumarine comme l'esculétine




aurait un effet remarquable, ainsi que son glucoside l'esculine.

En 1943, GRIFFITH avait obtenu des résultats positifs sur la fragilité capillaire en utilisant une autre substance flavonique, la rutine,

Source : MNHN, Paris

glucoside de la quercétine, isolé en 1842 par Weiss des feuilles de la Rue des jardins et qui existe aussi dans de nombreuses plantes. Le meilleur rendement est actuellement obtenu à partir des feuilles de sarrasin rouge où elle fut découverte en 1858 par Schunck (voir page 12).

Couch, Naghski et Krewson utilisèrent en 1946 la rutine du sarrasin pour leurs expériences ; ils établirent par la méthode de Gothlin (pétéchies sous-cutanées) qu'elle déterminait un accroissement notable de la résistance capillaire.

La rutine administrée à des malades ayant une trop forte tension et de la fragilité capillaire donne des résultats positifs chez 75 à 88 p. 100 des malades, non pas sur la tension, mais seulement sur les capillaires. Même après arrêt du traitement, les capillaires demeurèrent normaux. Ce rétablissement de l'état normal des capillaires pourrait permettre d'arrêter et de guérir des hémorragies de la rétine, du cerveau, et des hémorragies post-opératoires, chez les sujets hypertendus, bien qu'elle n'ait effet ni sur la tension, ni sur les hémorragies dues au manque de vitamine C.

La rutine pourrait servir aussi à neutraliser l'action de substances telles que les thiocyanates, les salicylates et les arsenicaux qui accroissent la fragilité capillaire.

Wilson, Mortarotti et Floyd de Eds ont estimé le pouvoir antioxydant de la rutine sur l'adrénaline en mesurant l'inhibition de la contraction adrénalique sur une portion isolée du colon de cobaye. Ce test a donné de bons résultats quantitatifs. Ils ont étudié aussi l'effet de la rutine sur le cobaye ayant reçu des injections d'histamine. L'activité ne se manifeste que si l'injection de rutine a été faite de 10 à 30 minutes avant celle d'histamine ; elle est négative sur les organes isolés. Cette protection de l'animal contre le choc histaminique s'explique par le retard que la rutine détermine dans la destruction *in vivo* de l'adrénaline, celle-ci ayant une teneur élevée dans le sang.

Beiler et Martin (1947) ayant observé que l'hyaluronidase accroissait la fragilité capillaire, ont essayé de démontrer l'action inhibitrice vis-à-vis de l'hyaluronidase de toute une série de substances. Ils trouvèrent que l'acide ascorbique et le dicoumarol inhibaient la diastase alors que, de tous les autres composés : hespéridine, sa méthylchalcone, esculine, esculétine, son dérivé méthylé et la rutine, seule cette dernière était active à une concentration élevée. Cependant ces composés, combinés à l'acide ascorbique, devenaient inhibiteurs, en particulier la méthylchalcone de l'hespéridine.

Treize flavonoïdes furent étudiés récemment (Rodney, Swanson, Wheeler, Smith et Worrel, 1950) *in vitro* et *in vivo* pour leur action sur l'hyaluronidase bovine. *In vitro*, les aglycones furent plus actifs que les glucosides et les groupes OH en 3' et 4' étaient indispensables à l'activité. *In vivo*, celle-ci serait accrue par l'oxydation des dérivés flavoniques par la peroxydase et par l'élévation du pH. L'action inhibitrice sur l'hyaluronidase streptococcique, la β.glycuronidase, le lyzozyme et l'oxydation de l'adrénaline par la tyrosinase obéirait aux

Source : MNHN, Paris

mêmes exigences structurelles que dans le cas précédent. Ces résultats furent obtenus avec la rutine, la quercitrine, la quercétine, la dihydroquercétine, le d.catéchol, l'ériodictyol, l'homoériodictyol, la rhamnétine, la naringénine, l'hespéridine, la méthylchalcone de l'hespéridine.

D'une manière générale et comme l'avait déjà vu SZENT-GYORGYI, l'association des vitamines P et C est nécessaire. La vitamine C agit à elle seule déjà sur les hémorragies scorbutiques, mais son effet serait accru par les substances constituant la vitamine P.

Il est certain qu'avec la multiplicité des substances auxquelles on accorde un pouvoir vitaminique P, il faudrait, pour établir avec certitude la valeur de ces composés, les obtenir dans un état de pureté qui permette d'en connaître la composition exacte, ce qui n'est pas toujours le cas.

D'autre part, il faudrait pouvoir normaliser les tests utilisés, et surtout posséder un test biologique quantitatif permettant à coup sûr de mesurer l'activité relative de ces substances. Or les méthodes employées sont multiples et discutables. BACHARACH, COATES et MIDDLETON (1942), établirent un rapport entre la dose de vitamine P utilisée et la réduction minima de pression provoquant un certain degré d'hémorragie. MAJOVSKY et ses collaborateurs (1944) déterminèrent le degré d'hémorragie pulmonaire produite chez la Souris par une brusque chute de pression de 700 mm pendant une minute ; KIBRICK et GOLDFARB (1944) n'accordent aucun crédit à cette méthode. HUGHES et PARKES (1946) employaient la méthode de BOURNE modifiée. A des cobayes en avitaminose C, BOURNE (1943) administrait 0,5 mg d'acide ascorbique par jour jusqu'à ce que la résistance capillaire tombe à un minimum. Puis il leur donnait la substance à étudier et notait les changements qui survenaient dans la résistance capillaire. HUGHES et PARKES provoquaient un hématome et relevaient la proportion des animaux chez lesquels la résistance des capillaires s'élève à ce moment.

Il faut observer en outre que les tests employés par les différents auteurs sont difficilement comparables, suivant qu'ils cherchent à déterminer la résistance des capillaires ou leur perméabilité.

Pour mesurer l'activité de la rutine, GOTHLIN (1947) a proposé d'observer et de compter le nombre de pétéchies (hémorragies cutanées) qui apparaissent sur le bras d'un individu, d'abord à l'état normal, puis à la suite de surpressions de valeur déterminée. On calcule ainsi « l'index pétéchial », test de résistance capillaire.

Cette méthode, diversement modifiée, a été utilisée par plusieurs auteurs : HECHT, BACHARACH (1942), etc., qui apprécient sa grande sensibilité. PARIS et VAIREL (1949) pour la même raison la préfèrent aux méthodes qui mesurent la perméabilité. L'animal de choix est le Lapin, à qui il n'est pas nécessaire d'administrer de la vitamine C en même temps que les substances étudiées, comme il faut le faire avec le Cobaye. On mesure le temps d'apparition des premières pétéchies au niveau de la région lombaire. Les résultats obtenus en utilisant divers dérivés flavoniques montrent que les glucosides sont, d'une manière

Source : MNHN, Paris

générale, plus actifs que les aglycones, sans doute parce que plus solubles. La naringine et l'hespéridine ont peu d'action. La rutine est la plus active, les catéchols également.

Muschaweck (1950), par cette méthode, a étudié l'action de la rutine intra-musculaire sur la résistance capillaire. Celle-ci augmente beaucoup en deux heures et persiste parfois vingt-quatre heures. Les diméthyl et triméthylesters de la rutine agissent de même, mais sans effet prolongé.

La mesure de la perméabilité peut être basée, selon Ambrose et De Eds (1949), sur la diffusion du bleu Trypan chez le Lapin. On mesure le temps de disparition du colorant injecté par voie intraveineuse dans les régions préalablement irritées par le chloroforme. On a ainsi étudié en particulier l'action de la quercitrine et de la méthylhespéridine chalcone, qui est la même que celle de la rutine, alors que le phtalate d'hespéridine est inactif.

Paris et Vairel (1949) ont légèrement modifié cette méthode pour évaluer l'action de la quercitrine et du scoparoside et la comparer à celle de la rutine. Dans ces conditions, la rutine, beaucoup plus efficace, allonge le temps de diffusion du bleu Trypan d'environ 50 p. 100. Cependant, les catéchols qui augmentent, comme nous l'avons vu, la résistance des capillaires, ne modifient qu'à peine la perméabilité. Bohr, Mc Ivor et Rinehart (1949) ont remplacé le bleu Trypan par le bleu Evans en injection intra-veineuse, associé aux flavones expérimentées. La méthylhespéridine chalcone retarde la coloration de la peau, mais dans des proportions bien inférieures à celles de la rutine (40 p. 100) et la chalcone de l'hespéridine est presque inactive (3 p. 100).

Haley, Clark et Geissman (1947) ont étudié le pouvoir vitaminique P de divers composés sur les capillaires d'une préparation de mésentère de rats auxquels ont été faites des applications locales. La réaction vaso-motrice est observable au microscope ; seuls les catéchols montrèrent un important pouvoir vasoconstricteur.

Mais à toutes ces méthodes peut s'appliquer la critique de Munro et coll. (1947). Il est toujours difficile de réaliser une absence complète de vitamines C ou P chez le sujet en expérience, et la valeur de la résistance capillaire n'est pas spécifique de cette déficience.

L'action physiologique de ce qu'on appelle la vitamine P peut se résumer par une augmentation de la perméabilité de la paroi des vaisseaux capillaires, se manifestant par des hémorragies cutanées (pétéchies), sous-cutanées, des muqueuses, et par tous les symptômes formant le tableau initial des signes hémorragiques du scorbut.

L'action sur le temps de saignement est discutable, les expériences donnant des résultats contradictoires. Cependant, l'hespéridine associée à l'acide ascorbique et à des doses massives de vitamine D n'a pas d'effet sur des poulets privés de vitamine K (Correll et Wise, 1942).

Ungar (1944) prétend que la vitamine P administrée au Cobaye réduit le temps de saignement sans avoir aucun effet vaso-constricteur.

Source : MNHN, Paris

Les modifications de la formule sanguine n'ont aussi été observées que par certains auteurs.

Une injection intraveineuse ou l'absorption per os de la vitamine P déterminerait une augmentation du taux de calcium sanguin qui serait liée à l'action hémostatique.

La rutine, administrée par voie orale au Rat adulte, abaisserait le temps de coagulation (Plunkan, Munch et Wolffe, 1948).

Le temps de saignement est certainement diminué par les dérivés flavoniques (Paris et Vairel, 1949), mais le temps de coagulation l'est aussi ; l'adjonction de sels biliaires et de rutinate de calcium renforcent cet effet.

L'efficacité des composés vitaminiques P dans leur action antagoniste du pouvoir anticoagulant du dicoumarol a été étudiée par Martin et Swayne (1949) sur le Rat. La rutine et le d.catéchol s'opposent à l'action du dicoumarol. L'acide ascorbique agit en association avec le d.catéchol. L'hespéridine est sans effet.

Elimination. — Il semble que la citrine soit complètement éliminée de l'organisme ; au bout d'une heure, on en retrouve 60 p. 100 dans l'urine du lapin après injections intraveineuses de 100 mg par kg de poids.

Dans l'urine normale, on n'a pas établi nettement la présence de dérivés flavoniques.

De même, des injections intraveineuses de 60 mg de citrine n'ont laissé apparaître qu'une trace de citrine dans le lait de vache et le lait de femme, alors qu'on en trouvait des quantités importantes dans l'urine.

Sources. — La vitamine P est extraite principalement des oranges et des citrons, des pamplemousses et du paprika. Le raisin serait le fruit le plus riche en vitamine P active, mais le pouvoir vitaminique diminuerait dans les fruits stockés (Scarborough, 1945). La teneur en vitamine P de sept différentes variétés de *Citrus* a été indiquée par Lo et Chen (1944). D'autre part, pendant la germination de quatre variétés d'haricot Mung (*Phaseolus*) ainsi que d'une variété de lentilles, on constata une augmentation de la teneur en vitamine P, le temps optimum de germination différant selon la variété (Lo et Chen, 1944).

Une fraction obtenue à partir du jus de cassis présente un pouvoir vitaminique P, mais le flavonol que l'on en a séparé sous forme cristallisée est inactif (Pollard, 1945).

La rutine a été isolée à partir des feuilles de *Ruta graveolens*, d'*Heracleum Spondylium*, de *Solanum tuberosum*, de *Sambucus nigra*, du Tabac, de la Tomate et surtout des feuilles de Sarrasin qui ont un rendement en rutine de 3 à 5 p. 100. C'est à l'époque où le Sarrasin porte trois à cinq inflorescences que la teneur est maxima, puis elle diminue. L'intérêt du Sarrasin réside dans le fait que l'on peut faire plusieurs récoltes dans l'année, car on peut extraire les feuilles cinq semaines après avoir semé les graines. Les feuilles fraîches, aussi

Source : MNHN, Paris

bien que les sèches, sont utilisables. La méthode d'extraction a été mise au point et la fabrication de la rutine se fait maintenant en Amérique sur le plan industriel.

On voit, par cette brève revue, qu'il reste encore beaucoup à faire pour déterminer l'élément spécifiquement actif dans les syndromes du types vasculaire. On peut penser que les recherches ultérieures permettront, soit d'isoler la véritable vitamine P si elle existe, soit d'obtenir des substances à fort pouvoir vitaminique, avec tous les emplois thérapeutiques qui en découleront, soit enfin de préciser les conditions nécessaires pour réaliser cette avitaminose. Nous ne pouvons que renvoyer le lecteur à la revue récente de LAVOLLAY et NEUMANN (1949) où il trouvera l'état actuel de ce problème.

### Actions diverses.

L'intérêt suscité par la vitamine P a vivement attiré l'attention sur les dérivés flavoniques et l'on a pensé que ces substances pouvaient avoir diverses activités physiologiques, autres que celles qu'elles exercent sur la perméabilité capillaire. Les expériences réalisées par de nombreux auteurs ont permis de mettre en évidence certaines de leurs propriétés, présentant un intérêt du point de vue thérapeutique ou biologique. On a pu ainsi constater que les unes agissent sur le cœur, d'autres sur la pression, d'autres sur la diurèse, etc...

### Action sur la pression artérielle.

Elle est loin d'être générale ; ainsi l'hespéridine et l'ériodictyne sont inactifs. Mais on nota une forte baisse de la pression sanguine chez le Chat et le Chien à la suite d'injections intraveineuses de quercitrine, de citrine, de naringénine et de rhamnétine. ARMENTANO (1938) attribua cet effet à une vaso-dilatation. SOKORAY et CZIMMER (1938) ont eux aussi constaté une telle chute de tension dans la rate et le rein du Chien après injection de quercitrine, provoquée par une dilatation des vaisseaux mésentériques isolés.

Par contre, avec le glucoside de *Forsythia* (quercitrine), CZIMMER (1936) n'observe aucun effet sur la pression sanguine chez le chat.

RAUNERT a constaté chez l'homme, après injection intraveineuse de 55 mg de citrine, une baisse légère de la pression artérielle (10 à 15 mm), très fugace.

### Action cardiaque.

Les dérivés flavoniques ont une action réelle sur le cœur. Dès 1932, FUKUDA avait signalé que la morine, la quercitrine, la rutine et la myricétine étaient des stimulants cardiaques, des vaso-constricteurs et des hypertenseurs. L'action est particulièrement nette sur le cœur

Source : MNHN, Paris

de grenouille fatigué ou intoxiqué (JENEY et CZIMMER, 1936). La quercitrine et la quercétine sont des stimulants cardiaques ; les battements d'un cœur affaibli sont renforcés et régularisés. Le cœur arrêté par le chloroforme, l'uréthane ou la quinine, se remet à battre. La quercitrine et la quercétine neutralisent ces actions toxiques et restaurent l'amplitude et la fréquence normale des contractions. Sur un cœur paralysé par l'acide lactique, ces substances agissent rapidement et l'action est proportionnelle à la dose administrée. La quercitrine et d'autres flavonols joueraient le rôle de coenzymes de la vitamine $B_1$ vis-à-vis du système de la déhydrogénase de l'acide lactique présent dans le muscle cardiaque. Le complexe de la vitamine $B_1$ et de son coenzyme auraient une certaine importance dans le métabolisme normal du cœur.

Le glucoside de *Forsythia*, apparemment identique à la quercitrine, agit de la même façon (CZIMMER, 1936). Il augmente fortement l'activité du cœur fatigué ou hypodynamique de la grenouille et, en solution concentrée seulement, il diminue la vitesse des battements du cœur normal. Sa toxicité est faible et il ne s'accumule pas.

La quercitrine et la quercétine auraient une action stimulante sur les cœurs isolés de cobayes, de lapins et de chats (SOKORAY et CZIMMER, 1938).

Enfin la rhamnétine exercerait un effet favorable, analogue à celui de la quercétine, sur le cœur de grenouille fatigué ou intoxiqué par les narcotiques ou l'acide lactique. (JENEY et CZIMMER, 1938). Il est intéressant de remarquer que certaines substances flavoniques ont une action différente sur le cœur. Ainsi l'hespérétol, bien qu'insoluble dans l'eau, serait toxique pour le cœur.

La variété des propriétés pharmacologiques s'expliquerait par le fait que dans le noyau phénol de l'hespérétol par exemple, un groupe oxyméthyle se trouve en position 4', tandis que dans le noyau de la quercétine et de la rhamnétine, les groupes OH sont libres et utilisables pour des oxydations biologiques (JENEY et CZIMMER, 1938).

L'hypéricine, galactoside de la quercétine, extrait d'*Hypericum perforatum* (Millepertuis), est également toxique pour les rats. Il y a là d'ailleurs un phénomène curieux ; lorsqu'on fait l'extraction par les solvants organiques et qu'on opère à l'obscurité ou en lumière artificielle, on obtient un pigment fluorescent qui serait l'hypéricine, et un pigment non fluorescent qui le devient à la lumière du jour. Lorsqu'on fait l'extraction à la lumière du jour, on a un pigment de fluorescence rouge, dont l'activité pharmacologique est différente ; il est plus toxique pour les rats que le pigment non fluorescent, aussi bien avant qu'après sa transformation par la lumière. On ne s'explique pas encore très bien la différence de nature des deux pigments, qui sont cependant tous deux toxiques (BETTY et TRIKOJUS, 1943).

De même le gossypol serait lui aussi toxique pour l'animal. Chez le chien, les signes d'empoisonnement commencent à apparaître avec des doses journalières de 5 mg par kg de substance cristallisée, et en solution huileuse, avec 3 mg par kg et par jour, on observe en 20 à

Source : MNHN, Paris

50 jours un certain degré d'inflammation et de dégénérescence organique. Avec des doses de 150 à 200 mg, il se produit en 6 à 32 heures une réaction localisée, suivie d'une ulcération et d'une nécrose des tissus, avec troubles fonctionnels du cœur.

Eagle (1950) donne à des chiens, par tubage gastrique, des doses de gossypol de 15 à 200 mg par kg pendant cinq à douze jours. L'animal perd du poids, la diarrhée et l'anorexie apparaissent et il meurt. Avec des doses de 1 à 5 mg par kg, les mêmes troubles s'installent, mais l'issue n'est pas fatale.

Le gossypol serait donc essentiellement un poison de la cellule, des vaisseaux et des nerfs (Mozgov, 1946).

### Action diurétique.

L'action diurétique des flavones est bien connue et signalée depuis longtemps. Tous les flavonols et leurs glucosides, y compris la morine, la quercitrine, la rutine, la myricétine, modifient la fonction sécrétoire du rein. Il se produirait une diminution passagère du volume du rein, suivie d'une vaso-dilatation plus durable accompagnée d'une augmentation de la diurèse. Dans *Digitalis purpurea*, Nakamura, Ota et Fukuchi (1936) ont trouvé un 7-glucoside de la lutéoline qui, en solution aqueuse, a une forte action diurétique ; de *Houttuynia cordata* Thunb ils obtinrent une substance qui serait identique à la quercitrine : 3-rhamnoside de la quercétine, ayant en solution aqueuse à 1:100.000 une forte action diurétique.

Clerc et Paris (1940) constatent le même effet thérapeutique, par injections intraveineuses à des chiens, de la digitoflavone de *Digitalis purpurea*, par ailleurs inactive sur le cœur, des pigments flavoniques de *Digitalis lutea* et de la luteoline de *Reseda luteola*. La digitoflavone, à la dose de 0,1 mg par kg, double ou triple l'excrétion urinaire en produisant une vasodilatation rénale, le scoparoside de *Sarothamnus scoparius* Koch produit aussi une diurèse marquée chez le chien.

L'excrétion des flavones dans l'urine pourrait présenter un intérêt thérapeutique dans certains cas ; elle semble être modifiée par certains états pathologiques. D'après Armentano et ses collaborateurs (1938), chez un individu normal, des doses journalières de citrine (50 à 100 mg) données par voie intraveineuse amènent la saturation en deux à six jours. Dans les cas de polyarthrites, les flavones seraient retenues une semaine ou plus, dans celui de purpura thrombopénique, la saturation se fait comme dans les cas normaux, alors que dans les purpuras vasculaires on ne peut atteindre la saturation.

L'excrétion normale journalière de citrine est de 11 à 30 mg ; elle est inférieure dans de nombreuses conditions pathologiques, mais par contre supérieure dans les pneumonies. Aussi Armentano et ses collaborateurs (1938) ont-ils proposé sa recherche dans l'urine, comme test



Source : MNHN, Paris

pour certaines affections. A 2 cm³ d'urine, ils ajoutent 5 cm³ d'une solution de lactate d'argent et 50 cm³ de soude à 10 p. 100. Après centrifugation, on ajoute au liquide 5 cm³ de NaCN à 5 p. 100 et 5 cm³ de carbonate de sodium à 20 p. 100. Au bout de vingt-quatre heures, on mesure la coloration jaune.

On a attribué aux pigments flavoniques d'autres propriétés pharmacologiques. Ainsi la quercitrine inhiberait l'hyperthermie provoquée chez le rat par l'atropine et le dinitrophénol. La température du corps et la production de chaleur sont abaissées, la consommation d'oxygène légèrement diminuée. Elle serait aussi antagoniste du dinitrophénol (JENEY, ARI et BARANYAI, 1939). Cette même action antagoniste se retrouve aussi vis-à-vis de l'action du dinitrophénol sur l'acide lactique sanguin, chez le chien (JENEY et ses collaborateurs, 1940).

D'après RABATÉ et COURTOIS (1940-1941), le naringoside et le rutoside inhiberaient fortement l'action des phosphatases $A_1$ (classification de FOLLEY et KAY). L'action serait plus marquée avec les phosphatases du rein, de l'os et du cartilage qu'avec celles du foie ou du sérum sanguin. Les phosphatases $A_2$ des amandes et de l'urine ne sont pas modifiées ; celles du rein et du foie ne le sont que légèrement. La phosphatase $A_3$ de la takadiastase est à peine inhibée et la phosphatase $A_4$ des globules rouges l'est fortement. C'est le rutoside qui paraît, dans ce cas, le plus actif.

URI, KOROSSY et SZEPLAKI (1947) ont signalé l'effet des substances flavoniques et anthocyaniques sur les déshydrogénases du muscle de pigeon. La quercitrine « B », la rhamnétine, inhibent l'action de cet enzyme, la quercétine et le chlorure de pélargonine sont moins actifs. En augmentant la concentration, l'effet est plus accusé mais non proportionnel. Il varie avec le composé envisagé.

L'inhibition de la décarboxylase de l'histidine, responsable de la formation de l'histamine, a été déterminée chez l'animal sous l'action de divers dérivés flavoniques. Seuls les aglycones agissent à une dose de 1 mg par cm³. La quercétine a 100 p. 100 d'action, l'homoériodictyol, 30 p. 100, le d.catéchol, 100 p. 100 et l'acide ascorbique, 15 p. 100. La combinaison de ce dernier avec la méthylhespéridine-chalcone ou avec la rutine, produit 50 p. 100 d'inhibition. L'activité des flavonoïdes serait due à la formation de quinones qui réagissent avec le groupe sulfhydryle ou amino des protéines (MARTIN, GRAFF, BRENDEL et BEILER, 1949).

L'effet de la citrine sur le métabolisme de l'acide ascorbique et sur l'oxydation de certains composés cycliques a été étudié par EKMAN (1947) qui observe sur des cobayes une forte augmentation de l'excrétion de l'acide ascorbique, aucune action pour la sulfanilamide, mais une diminution de l'excrétion de phénol et d'acide indoxyl-sulfurique. L'auteur pense que la citrine peut être impliquée dans le métabolisme de certains composés cycliques lorsqu'elle a été oxydée en quinone. *In vitro*, l'acide ascorbique est oxydé par la citrine, la quercétine en solution phosphatique tamponnée à pH 7 en présence de citrate ferrique, l'hespéritine en solution phosphatique tamponnée à

Source : MNHN, Paris

pH 5,8 en présence d'eau oxygénée et de sulfate ferreux. De faibles concentrations de flavones augmentent l'oxydation de l'acide ascorbique, mais de plus grandes quantités le protègent contre l'oxydation. La présence d'une grande quantité de flavones dans les légumes et les fruits pourrait expliquer le fait que la concentration en acide ascorbique reste constante pendant longtemps.

Cruz Coke (1947) a montré que la quercétine pouvait être rangée dans les substances goitrogènes. Elle réduit *in vitro* le cytochrome oxydé en présence de tissus dont la teneur en cytochrome-oxydase n'est pas trop élevée ; c'est le cas de la thyroïde. Elle se comporterait comme une substance oxydo-réductrice, agissant comme oxydante entre pH 4 et 7 et réductrice à pH 7. Ceci s'expliquerait par ses trois groupements OH en 3,3' et 4' capables de se quinoniser, cédant leur hydrogène. En milieu acide, ces groupements ne s'ionisent pas ; c'est le groupement en 4' qui agit alors comme oxydant. La quercétine, comme goitrogène, est active à des concentrations de $10^{-3}$, donnée comme eau de boisson à des rats. Elle agit sur le métabolisme basal, par son action à la fois sur le cytochrome et sur l'iode. De fait, en 1947, Cruz Coke et Los Reyes ont signalé chez le rat, avec un rhamnoside de la quercétine, une diminution du métabolisme basal de 20,5 p. 100.

Dans deux cas d'arthrite chronique, Erman (1948) n'a pas obtenu de modification des symptômes cliniques, mais l'indol libre et l'acide indoxylsulfurique du sérum furent diminués.

De bons résultats furent obtenus dans plusieurs cas de toxémie de la grossesse avec albuminurie, en utilisant la citrine et l'acide ascorbique. Ces substances pourraient donc avoir un effet désintoxiquant.

Les composés flavoniques paraissent encore intervenir dans divers processus physiologiques. Ainsi ils auraient une action protectrice vis-à-vis de la lumière sur les infusoires ciliés de l'infusion du foin. Ce phénomène pourrait présenter de l'intérêt au point de vue des affections cutanées avec porphyrinurie.

Enfin, Murti, Rao et Seshadri (1947) attribuent à certains dérivés flavoniques un pouvoir toxique vis-à-vis des poissons. La 7-hydroxyflavone, la 3-7 dihydroxyflavone, la galangine, le kaempférol, la quercétine et la myricétine ont une action faible, mais les esters méthyliques de ces composés et ceux de l'herbacétine, de la gossypétine et de la quercétagétine sont très actifs. La calycoptérine (3-6-7-8 tétraméthoxy 4'-5 dihydroxyflavone), et son éther méthylique en 4', sont extrêmement toxiques pour les poissons. Le groupe toxophore serait le cycle pyrone contenant la structure —CO—C=C—O—.

On avait déjà attribué à la calycoptérine un pouvoir antihelmintique. Il semble, d'après les travaux de Khorana, Motiwala et Venkataraman (1948) que cette action soit maintenant bien établie ; la calycoptérine est plus toxique pour les vers que la santonine ou l'huile de *Chenopodium*. Murti et Seshadri (1948) ont confirmé cette action de la calycoptérine et de son ester 4'-méthylique.

Source : MNHN, Paris

D'une manière générale, les composés méthoxylés sont plus toxiques que les hydroxylés. Les coumarines et les chromones sont moins actives, car c'est la présence du noyau phényl latéral qui augmente la toxicité. Les flavones et les chalcones correspondantes sont aussi utilisées comme insecticides. Nous ne pouvons nous étendre sur cet aspect nouveau de la physiologie des flavones ; on trouvera des renseignements plus complets dans une revue récente de SESHADRI (1948).

Dans un tout autre ordre d'idées, il faut signaler l'action de l'α-naphtoflavone signalée parmi d'autres substances par ZIMMERMAN et HITCHCOCK (1939), considérée comme hormone de croissance des plantes. On l'utilise sous forme de vapeurs. Elle détermine ainsi le développement parthénocarpique des baies de Houx, des ovules de *Fuchsia* et d'*Orchis* et l'augmentation de la taille du réceptacle des fraises.

Particulièrement intéressant est le rôle qui a été attribué à certains dérivés flavoniques dans le déterminisme sexuel. D'après MOEWUS, toute cellule sexuelle possède une bisexualité potentielle, et la détermination définitive de son sexe dépend de facteurs modificateurs internes ou externes, ou de facteurs héréditaires. KUHN et ses collaborateurs ont soutenu que les cellules bisexuées de certaines algues monocellulaires du groupe *Chlamydomonas* (*Chlamydomonas eugametos* f. *synoïca*) devenaient des gamètes féminins dès qu'on les mettait dans une solution contenant ou ayant contenu des gamètes féminins, et qu'inversement un filtrat de gamètes mâles rendait mâles ces cellules sexuelles indifférenciées. Les gamètes sécréteraient donc des « termones », androtermones ou gynotermones, qui déterminent les caractères sexuels primaires, alors que les hormones sexuelles conditionnent les caractères sexuels secondaires.

D'autre part, la copulation des gamètes, dans ce même groupe de *Chlamydomonas eugametos*, est conditionnée tout d'abord par l'apparition de cils ou flagelles qui rendent les gamètes mobiles, puis par l'existence de facteurs de copulation, mâles ou femelles, qui rendent possible l'union des gamètes.

KUHN et ses collaborateurs auraient pu isoler le facteur de mobilisation qui ne serait autre que la crocine, glucoside de la crocétine extrait du safran, provoquant la mobilisation des gamètes à la dilution extraordinairement faible de $4\ 10^{-15}$, soit sensiblement 1 molécule de crocine par gamète.

Le facteur de copulation est un mélange des dérivés cis et trans du diméthylester de la crocétine, l'aglycone de la crocine. Suivant la proportion relative de chacun de ces dérivés, on obtient une substance de copulation femelle (3 parties de cis pour une de trans) ou mâle (une partie de cis pour trois de trans).

C'est encore du Safran que KUHN isola les termones qui déterminent le sexe de ces mêmes algues. L'androtermone correspond aux produits de l'hydrolyse d'un glucoside isolé du safran : la picrocrocine. L'hydrolyse acide ou alcaline aboutit à un aldéhyde, le safranal et

Source : MNHN, Paris

l'hydrolyse fermentaire à un autre aldéhyde voisin ayant en plus une fonction alcoolique ; il suffit de 1,3 molécule de cet aldéhyde par gamète pour le transformer en cellule mâle ; la picrocrocine elle-même se comporte comme une gynotermone, mais il en faut $10^8$ molécules par gamète.

En 1944, KUHN et ses collaborateurs isolèrent du pollen de Crocus, et particulièrement du Crocus Sir John Bright, un glucoside cristallisé, P.F. 188-90°, $[\alpha]^{20}_{D}$=—85° dans la soude N/10 qui, même à une dilution de 1 mg dans 6 × $10^{12}$ cm³ d'eau, immobilise les gamètes de l'algue en faisant tomber les cils. Par hydrolyse de ce glucoside, on obtient un aglycone qui se comporte comme une gynotermone, ayant la même action que la picrocrocine, mais actif à une molécule pour un gamète, c'est-à-dire 100.000 fois plus que celle-ci.

On pensa donc que ce n'est pas la picrocrocine qui est active, mais certaines impuretés de l'aglycone. En effet, après hydrolyse et élimination du safranal à la vapeur, la solution reste active.

KUHN et LOEW ont pu établir la constitution du glucoside du pollen ; ce serait un mélange de deux produits à partie égale, l'un ayant un groupe méthoxy, l'autre n'en ayant pas. Le produit actif est l'isorhamnétine ou 3'-méthyléther de la quercétine. L'effet en est extraordinairement spécifique : 1 mg dans 4 × $10^4$ cm³ d'eau donne aux cellules bisexuées un caractère femelle. Or, la quercétine, la rhamnétine, la rhamnazine, l'hespéridine, l'hespérétine, le kaempférol, la sakuranine, etc... sont sans action. Le 3-méthyléther du 3-4' diglucoside de la quercétine du pollen de safran (Crocus) immobilise les gamètes de l'algue *Chlamydomonas* (les cils tombent) à une concentration de 1 mg dans 6 × $10^{11}$ cm³ d'eau. Trois autres substances ont la même action : le tétra-acétate du 3-méthyléther du glucoside du safran et l'hexacétyl et la tribenzoylgénistéine.

La rutine de *Ruta graveolens* (1 mg dans $10^7$ cm³ d'eau) empêche la conjugaison des gamètes mâles et femelles sans faire disparaître leur motilité. Les extraits de tabac qui contiennent beaucoup de rutine ont la même action.

Bien que les travaux que nous venons d'exposer aient fait l'objet de sévères critiques, on ne peut les négliger. S'ils sont confirmés, il faudra envisager pour les dérivés flavoniques un rôle physiologique de toute première importance.

Cette brève revue des propriétés pharmacologiques des flavones et de leurs dérivés donne un aperçu des rôles qu'elles peuvent être appelées à jouer en thérapeutique. On peut du reste penser que de nouvelles applications leur seront attribuées lorsque des études plus systématiques auront permis de mieux connaître leurs propriétés physiologiques ; voir par exemple les résultats d'ANDERSON et BERRY (1947) sur l'action de la quercétine sur la toxicité des cultures de *Clostridium botulinum*, et ceux de SCHRAUFSTÄTTER (1948) qui attribue aux chalcones, aux flavonones et aux flavones, une action bactériostatique sur *Staphylococcus aureus* ; la morine n'a qu'une faible activité et les flavonols n'en ont aucune.

Source : MNHN, Paris

Les études sur le rôle des pigments anthocyaniques sont beaucoup plus rares, et il ne semble pas qu'ils possèdent une activité pharmacologique intéressante. Cependant, des recherches sont actuellement en cours sur leur éventuel pouvoir bactériostatique (Blanck et Suter, 1948), bien qu'aucun résultat positif n'ait jusqu'ici pu être obtenu.

⁂

Ambrose (A. M.) et Floyd de Eds. *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 97, 115-19 (1949).
Anderson (A. A.) et Berry (J. A.). *Science*, 106, 644 (1947).
Armentano (L.), Hutz (E. B.) et Ruszniyack (I.). *Klin. Wochschr.*, 17, 739-41 (1938).
Armentano (L.), Bentsath (A.), Beres (T.), Ruszniyack (I.) et Szent-Gyorgyi (A.). — *Dent. med. Wochschr.*, 62, 1326-8 (1936).
Bacharach (A. L.), Coates (M. E.) et Middleton (T. R.). *Biochem. J.*, 36, 407 (1942).
Beiler (J. M.) et Martin (G. J.). *J. Biol. Chem.*, 171, 507-11 (1947).
Bentsath (A.), Ruszniyack (I.) et Szent-Gyorgyi (A.). — *Nature*, 138, 798 (1936) ; 139, 326-7 (1937).
Bentsath (A.) et Szent-Gyorgyi (A.). — *Nature*, 140, 426 (1937).
Betty (R. C.) et Trikojus (V. M.). — *Austral. J. Exp. Biol.*, 21, 175 (1943).
Bohr (D. F.), Mc'Ivor (B. C.) et Rinehart (J. F.). *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 97, 243-9 (1949).
Bourne (G. H.). — *Nature*, 152, 659 (1943).
Bruckner (V.) et Szent-Gyorgyi (A.). — *Nature*, 138, 1057 (1936).
Clark (W. G.) et Geissman (T. A.). — *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 95, 362-81 (1949).
Clerc (A.) et Paris (R.). — *C. R. Soc. Biol.*, 133, 46-48, 59-50 (1940).
Correll (J. T.) et Wise (E. C.) — *Poultry Sci*, 21, 256-9 (1942).
Couch (J. F.), Naghshi (J.) et Krewson (C. F.). — *Science*, 103, 197 (1946).
Cruz Coke (E.) et Plaza de los Reyes (M.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 29, 573-82 (1947)
Cruz Coke (E.) et Plaza de los Reyes (M.). — *Bol. Soc. Biol. Santiago*, Chile, 4, 103-7 (1947).
Czimmer (A. G.). — *Arch. Exptl. Path. Pharmak.*, 183, 587-94 (1936).
Eagle (E.). — *Arch. Biochem.*, 26, 68-71 (1950).
Ekman (B.). — *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund. Förh.*, 17, 155-69 (1947) (*Chem. Abstr.*, 42, 6437).
Ekman (B.). — *Nord. Med.*, 38, 1112-15 (1948).
Fuler von (H.) et Malmberg (M.). — *Z. Physiol. Chem.*, 249, 85-92 (1937).
Fukudda (T.). — *Arch. Exptl. Path. Pharmak.*, 164, 685-94 (1932).
Gero (E.). — *C. R. Soc. Biol.*, 141, 566-67 (1947).
Gilbert (F. A.). — *Chem. Rev*, 39, 201 (1946).
Griffith jun. (J. K.), Couch (J. F.) et Lindauer (M. A.). — *Proc. Soc. Expll. Biol. Med.*, 65, 339 (1947).
Haley (T. J.), Clark (W. G.) et Geissman (T. A.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 65, 202-7 (1947).
Highby (R. H.). — *J. Am. Pharm. Ass.*, 32, 74 (1943).
Hughes (E. G.) et Parkes (M. W) — Festchrift Emil Barrel, p. 216, Bâle (1946).
Huszak (L.). — *Z. Physiol. Chem.*, 247, 239 (1937).
Jeney (A.) et Czimmer (A. G.). — *Arch. Exptl. Path. Pharmak.*, 183, 571 (1936) ; 190, 648-51 (1938).
Jeney (A.), Mehes (J.), Czimmer (A. G.) et Sokoray (L.). — *Arch. Exptl. Path. Pharmak.*, 187, 553-64 (1937).

Source : MNHN, Paris

JENEY (A.), ARI (L.) et BARANYAI (P.). — *Arch. Exptl. Path. Pharmak.*, 191, 407-22 (1939).
JENEY (A.), VALYI-NAGY (Y.), VACKI (L.) et MICHELIK (S.). — *Arch. Exptl. Path. Pharmak.*, 194, 718-24 (1940).
JOHNSON (E. F.). — *Am. J. Pharm.*, 118, 164-75 (1946).
KEKERS (P. E.) et FIELD (J. B.). — *Science*, 107, 16-17 (1948).
KIRRICK (A. C.) et GOLDFARB (A. E.). — *J. Pharmac.*, 82, 211-14 (1944).
KHORANA (M. L.), MOTIWALA (D. K.) et VENKATARAMAN (K.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 27, 121-7 (1948).
KUHN (R) et LÖW (I.). — *Ber.*, 77, 196 (1944).
KUHN (R.) et LÖW (I.). — *Chem. Rer.*, 81, 363-7 (1948).
LAVOLLAY (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 214, 287-90 (1942) ; Structure et rôle fonctionnel de la vit. P. Hermann, édit., Paris (1943) ; Congrès de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences. Paris (octobre 1945).
LAVOLLAY (J.) et NEUMANN (J.). — *C. R. Acad. Sci.*, 212, 251 (1941) ; 213, 193-5 (1941). *Exposés Annuels de Biochimie Médicale*, 10, 59-75 (1949).
LECOQ (R.), CHAUCHARD (P.) et MAZOUÉ (H.). — *C. R. Soc. Biol.*, 141, 52 (1947).
MAJOVSKY (G. S.), LESSER (A. J.), LAWSON (H.), CARNE (H. O.) et THIENES (C.). — *J. Pharmacol. Exptl. Ther.*, 80, 1 (1944).
MARTIN (G. J.), GRAFF (M.), BRENDEL (R.) et BEILER (J. M.). — *Arch. Biochem.*, 21, 177-80 (1949).
MARTIN (G J.) et SWAYNE (V.). — *Science*, 109, 201-2 (1949).
MOZGOV (I. F.). — *Veterinariya*, 23, n° 23, 38-42 (1948) (in *Chem. Abstr.*, 40, 7393).
MUNRO (H. N.), LAZARUS (S.) et BELL (G.). — *Nutrition Abstracts et Rev.*, 17, 298 (1947) (in *Ann. Rev. Biochem.*, 17, 408 (1948).
MURTI (V. V. S.), RAO (S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 25, 22-4 (1947)
MURTI (V. V. S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 27, 217-22 (1948).
NAKAMURA (H.), OTA (T.) et FUKUCHI (G.). — *J.. Pharm. Soc. Japan*, 56, 107-8 (1936) ; id. p. 68.
OSER (B. L.). — *Ann. Rev. Biochem*, 17, 405 (1948).
PARIS (R.) et VAIREL (V.). — *Ann. Pharm. franc.*, 7, 510-14 (1949).
PARROT (J. C), LAVOLLAY (J.), SEVESTRE (J.) et GALMICHE (P.). — *C. R. Soc. Biol*, 138, 179-81 (1944).
PERSIKE (E. G.) et UREEN (H. J.). — *Proc. Soc. Exptl. Biol Med.*, 65, 339 (1947)
PLUNGIAN (M. B.), MUNCH (J. C.) et WOLFFE (J. B.). — *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 93, 383-7 (1948).
POLLARD (A.). — *Fruits Products J.*, 24, 139 (1945).
RABATÉ (J.) et COURTOIS (J.). — *C. R. Soc. Biol.*, 134, 468-9 (1940) ; *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 23, 190-5 (1941).
RAUNERT (M.). — *Z. urol.*, 32, 630-3 (1938).
RODNEY (G.), SWANSON (A.), WHEELER (L. M.). SMITH (G. N.) et WORREL (C.). — *J. Biol. chem.*, 183, 739-47 (1950).
RUSZNYACK (I.) et SZENT-GYORGYI (A.). — *Nature*, 138, 27 (1936).
RUSZNYACK (I.) et BENKO (S.). — *Science*, 94, 25 (1941).
SCARBOROUGH (H.). — *Biochem. J.*, 39, 271 (1945).
SCHMIDT (A. E.) et SAUBERMANN (G. B. C.) — *Ophtalmologica*, 104, 201-2 (1942).
SCHRAUFSTÄTTER (E.). — *Experientia*, 4, 484 (1948).
SESHADRI (T. R.). — *J. Indian Chem. Soc.*, Ind. et New, Ed., II, 35-40 (1948).
SESHADRI (T. R.) et WISWANADHAM (N.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 25, 337-40 (1947).
SOKORAY (L.) et CZIMMER (A. G.). — *Arch. Exptl. Path. Pharmak.*, 190, 622-26 (1938).
STEINEGGER (E.). — *Pharm. Helv. Acta*, 23, 70 (1948).

Source : MNHN, Paris

SZENT-GYORGYI (A.) et coll. — *Nature*, **138**, 27, 1057 (1936) ; *Deut. med. Wochschr.*, **62**, 1135 (1936).
TENG YI LO et SHAN MING CHEN. — *J. Chinese Chem. Soc.*, **11**, 52-61 (1944).
UNGAR (G.). — *J. Physiol.*, **103**, 18 (1944)
URI (J.), KOROSSY (S.) et SZEPLAKI (S.). — *Z. Vitamin., Hormon-und Fermentforsch.*, **1**, 137-42 (1947).
WAWRA (C. Z.) et WEBB (J. L.). — *Science*, **96**, 302 (1942).
WILSON (R. H.), MORTAROTTI (T. C.) et FLOYD de EDS. — *J. Pharmacol.*, **90**, 120-7 (1947).
ZACHO (C.). — *Acta Path. et Microb. Scandinav.*, **16**, 144-155 (1939).
ZILVA (S. S.). — *Biochem. J.*, **31**, 915-19 (1937).
ZIMMERMAN (P. W.) et HITCHCOCK (A. E.). — *Contr. Boyce Thompson Inst.*, **10**, 481-508 (1939).

Source : MNHN, Paris

# SYSTÉMATIQUE

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

## FLAVONES.

**Flavone** — $C_{15}H_{10}O_2$ [7 - 24].

F. 100°. Aiguilles blanches.
Sol. alcool, insol. eau et lessive de soude froide.
$H_2SO_4$ conc. : fluorescence bleu violet.
Fusion alcaline : acétophénone, o.hydroxyacétophénone, ac. benzoïque et salicylique.
A l'état pur sur les organes de certaines Primulacées.

*5-hydroxyflavone* — **Primulétine** (*Primulétol*) — $C_{15}H_{10}O_3$ [7 - 19].

F. 157°. Aiguilles jaunâtres.
$FeCl_3$ : pourpre intense.
Sous forme d'un enduit farineux sur les tiges et les fleurs de *Primula imperialis*.

*Hydroxyflavones* — $C_{15}H_{10}O_3$ [7].

Substance jaune, F. 185°.
Enduit farineux sur *Primula florindae*.
Substance jaune, F. 153°.
Enduit farineux sur *Primula verticillata*.

*Dihydroxyflavone* — $C_{15}H_{10}O_4$ [7].

F. 228°. Cristaux orangés.
Dér. acétylé, F. 183°-4°.
Sur *Primula denticulata*.

*5-7 dihydroxyflavone* — **Chrysine** (*Chrysol*) — $C_{15}H_{10}O_4$ [5 - 11 - 35].

F. 275°. Tablettes jaune pâle.
Sol. alcalis, ac. acétique et alcool éthylique chauds, à peine sol. éther, sulfure de carbone, benzène, chloroforme, insol. eau.
Alcalis : solution jaune ; $FeCl_3$ : violet.
Dér. acétylé, F. 192° ; diacétylé, F. 194-6°.
Fusion alcaline : acétophénone, phloroglucinol, ac. acétique et benzoïque.

Hétéroside : *TORINGINE* (Toringoside) — $C_{12}H_{20}O_9$ ; 5 ou 7 glucoside, F. 135-7°.
Hydrolyse : chrysol + glucose.
Bourgeons de Peuplier, écorce *Pinus Toringo*, cœur *Pinus Strobus*, écorce *Oroxylum indicum*, cire d'Abeilles.

Source : MNHN, Paris

*5-hydroxy, 7-méthoxyflavone* — **Tectochrysine** (*Tectochrysol*) (éther méthylique de la chrysine) $C_{16}H_{12}O_4$ [11].

F. 163°. Prismes jaunes.
Dér. acétylé, F. 149°.
Bourgeons de Peuplier, cœur de *Pinus Strobus* et *Pinus Cembra*.

*Dihydrochrysine* — **Pinocembrine** (*Pinocembrol*) — $C_{15}H_{12}O_4$ [11].

F. 198-200°. Cristaux (alcool méthylique).
Dans *Pinus Cembra* L.

*Méthyldihydrochrysine* — **Pinostrobine** (*Pinostrobol*) — $C_{16}H_{14}O_4$ [11].
F. 90°.

Dans le cœur de *Pinus Strobus*.

*5-8 dihydroxyflavone* — **Primétine** (*Primétol*) — $C_{15}H_{10}O_4$ [4-17-25-40].

F. 230-231°. Prismes jaunes (EtOH).
Sol. $H_2SO_4$, en donnant une solution jaune, sol. alcalis en donnant une solution rouge.
$FeCl_3$ : vert ; + $NH_4OH$ : brun rouge.
Fusion alcaline : acide benzoïque.
Dér. diacétylé, F. 189° ; dér. méthylé, F. 211-12°.
Feuilles de *Primula modesta*, souvent mélangée à la flavone.

*7-hydroxy-4'-méthoxyflavone* — **Pratol** — $C_{16}H_{12}O_4$ [31 - 36].

F. 263°-264°. Aiguilles jaune pâle ou incolores.
Sol. alcool éthylique chaud, à peine sol. eau, éther, chloroforme et benzène.
Dér. acétylé, F. 176-177°.
Feuilles de *Trifolium pratense*, var. *incarnata* et autres.

*7-hydroxy-5-méthoxyflavone* — **Alpinétine** (*Alpinétol*) — $C_{16}H_{12}O_4$ [33].

F. 223°.
Dans *Alpinia chinensis*.

*5, 6, 7-trihydroxyflavone* — **Baïcaléine** (*Baïcaléol*) — $C_{15}H_{10}O_5$ [39].

F. 264°-266°. Prismes jaune or.
Sol. alcools éthylique, méthylique, éther, acétone, ac. acétique, chloroforme, nitrobenzène et ac. sulfurique.
$FeCl_3$ : brun noir verdâtre.
Fusion alcaline : ac. benzoïque et acétophénone.
Dér. diacétylé, F. 198-200° ; dér. triacétylé, F. 190-192°.
Dans les racines de *Scutellaria baicalensis*, dans l'écorce et les graines de *Oroxylum indicum*.

HÉTÉROSIDE : *BAICALINE* (Baïcaloside), F. 223°, $[\alpha]_D = -145°$ (pyrid. aq.).
Hydrolyse : baïcaléine, acide glycuronique (glycuronoside en 7).
Dans *Scutellaria columnae*.

Source : MNHN, Paris

*5, 7-dihydroxy, 6-méthoxyflavone* — **Oroxyline A** (*Oroxylol*) — $C_{16}H_{12}O_5$ [37 - 38].

F. 231-232°. Aiguilles jaunes.
Dér. diacétylé, F. 131-132° ; dér. 7-benzoylé, F. 210°.
Dans les racines d'*Oroxylum indicum*.

*5, 7, 4'-trihydroxyflavone* — **Apigénine** (*Apigénol*) — $C_{15}H_{10}O_5$ [18 - 21 - 28 c].

F. 347-348°. Aiguilles jaune pâle.
Sol. pyridine, un peu sol. alcool éthylique chaud, insol. dans l'eau.
Dér. triacétylé, F. 181° ; dér. tribenzoylé, F. 210-212°.
$FeCl_3$ : brun noir ; carbonates : sol. jaunes ; $H_2SO_4$ conc. : sol. jaunes à fluorescence verte.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. p.oxybenzoïque, p.hydroxyacétophénone.
Dahlia jaune, *Andropogon Sorghum*, *Daphne Genkwa* (avec genkwanine).

HÉTÉROSIDES : *APIINE* (Apioside) $C_{26}H_{28}O_{14}$ (7-apiose-glucoside), F. 228°, $[\alpha]_D = -130°$ (soude).
Hydrolyse : apigénine, apiose, glucose.
Dans Persil, Céleri, *Matricaria Chamomilla*, fleurs *Zinnia elegans*, *Dahlia variabilis* blanc, *Anthirrinum majus*, *Anthemis nobilis*, *Chrysanthemum Leuc.*
*COSMOSIINE* (Cosmosiinoside) $C_{21}H_{27}O_{11}$, 1,5 $OH_2$, F. 178° [28a - 28d].
Hydrolyse : apigénine, glucose (en 7).
Dans les fleurs blanches de *Cosmos bipinnatus*.
Glucoside d'*Euphorbia Thymifoliata* (7-glucoside).

*Ether 7-4'-diméthylique* de l'APIGÉNINE — $C_{17}H_{14}O_5$ [6].

F. 174-175°. Longues aiguilles jaunes.
Fusion alcaline : ac. anisique.
Bourgeons de Bouleau.

*5-7 dihydroxy, 4'-méthoxyflavone* — **Acacétine** (*Acacétol*) — $C_{16}H_{12}O_5$ [35 - 44].

F. 261°. Aiguilles jaune pâle ou incolores.
Sol. alcool éthylique, insol. éther.
$FeCl_3$ : brun rouge intense.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. p.hydroxybenzoïque.
Dér. diacétylé, F. 203° ; dér. dibenzoylé, F. 201°.

HÉTÉROSIDES : *ACACIINE* (Acacioside) $C_{28}H_{32}O_{13}$, 4 $OH_2$, F. 260°. 7-rhamnoside.
Hydrolyse : acacétine, rhamnose.
Dans *Robinia Pseudacacia*.
*LINARINE* (Linaroside), F. 263-265° [10].
Hydrolyse : acacétine, rutinose (glucose + rhamnose).
Dans le sang de *Linaria vulgaris*.

Source : MNHN, Paris

*5, 4-dihydroxy, 7-méthoxyflavone* — **Genkwanine** (*Genkwanol*) — $C_{16}H_{12}O_5$ [27 - 27 a - 41].

F. 286°. Aiguilles jaune clair.
Sol. alcools méthylique et éthylique, peu sol. dans autres solvants.
$FeCl_3$ : brun ; Mg + HCl : rouge clair.
Fusion alcaline : phloroglucinol, p.hydroxyacétophénone, ac. p.hydroxybenzoïque.
Fleurs de *Daphne Genkwa* Sieb. et Jucc.

*5, 7-dihydroxy, 8-méthoxyflavone* — **Wogonine** (*Wogonol*) — $C_{15}H_{12}O_5$ [13 - 13 a - 38 a].

F. 199°-200°-203°. Aiguilles jaunes.
Sol. alcalis.
$FeCl_3$ : vert puis violet ; alcalis : solution brune, puis bleu-vert, puis vert-jaune.
Fusion alcaline : irétol (1, 3, 5-trihydroxy 2-méthoxybenzène).
*Scutellaria baicalensis.*

*5, 6, 7, 4'-tétrahydroxyflavone* — **Scutellaréine** (*Scutellaréol*) — $C_{15}H_{10}O_6$ [8 - 43],

F. 350°. Cristaux jaune foncé qui avec l'eau de baryte deviennent rouges, puis verts.
Sol. alcools méthylique et éthylique et ac. acétique bouillants, sol. potasse, insol, eau.
$FeCl_3$ : brun rouge ; nitrate d'Ag ammoniacal : rouge brun à froid.
Fusion alcaline : phloroglucinol, p.hydroxyacétophénone, ac. p.hydroxybenzoïque.
Dér. tétraacétylé, F. 235-7°.

HÉTÉROSIDE : *SCUTELLARINE* (Scutellaroside) $C_{21}H_{18}O_{12}$, F. env. 312°, $[\alpha]_D = -140°$.
Hydrolyse : scutellaréine, ac. glycuronique.
Dans les feuilles et les fleurs de *Scutellaria altissima* et *baïcalensis* et *Centaurea scabiosa.*

*5, 7-dihydroxy, 6, 4'-méthoxyflavone* — **Diméthylscutellaréine** —
Sous forme de glucoside dans *Linaria vulgaris.*

*5, 7, 3', 4'-tétrahydroxyflavone* — **Lutéoline** (*Lutéolol*) — $C_{15}H_{10}O_5$, 1 ou 2 $OH_2$ [9 - 14 - 15 - 26 - 28 e - 32].

F. 328-30°. Aiguilles jaunes.
Sol. alcool éthylique et éther, à peine eau ; sol. aussi alcalis, en donnant des solutions jaunes.
$FeCl_3$ : vert.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. protocatéchique.
Dér. tétraacétylé, F. 222-4° ; dér. tétrabenzoylé, F. 200-1°.

HÉTÉROSIDES : *CAESIODIDE* (primevérosIde).
Hydrolyse : lutéoline, primevérose.
Dans *Salix caesia.*

Source : MNHN, Paris

*GALUTÉOLINE* (galutéoloside) $C_{21}H_{20}O_{11}$, 3 $OH_2$, F. 280° (déc.).
Hydrolyse : lutéoline, glucose.
Dans les graines de *Galega officinalis*, dans *Reseda luteola*.

*DIGITOFLAVONOSIDE* $C_{21}H_{20}O_{11}$, 1,5 $OH_2$, F. 258°.
Hydrolyse : lutéoline, glucose en 7.
Feuilles de *Digitalis purpurea*, dans *Genista tinctoria*, *Humulus japonicus*.

*MONOARABINOSIDE* de Lutéoline.
Dans *Anthraxon hispidus* (Kariyasu) avec de la lutéoline.

GALACTOSIDE de Luléoline $C_{21}H_{20}O_{12}$ ou *CHAEROPHYLLINE* [9].
Hydrolyse : lutéoline, galactose.
Dans les fleurs et les graines de *Chaerophyllum sylvestre*.

GLUCOSIDE de *Chrysanthemum indicum*, var. jaune.

Hétérosides non caractérisés dans *Lonicera japonica*, avec de la lutéoline.

*5, 7, 3'-trihydroxy, 4'-méthoxyflavone* — **Diosmétine** (*Diosmétol*) — $C_{16}H_{12}O_6$ [20 - 23 - 28 - 28 b - 28 d - 30].

F. 253-255°. Aiguilles jaunes.
Sol. difficilement alcool éthylique, insol. éther.
$FeCl_3$ : vert ou rouge brun.
Fusion alcaline : acétovanillone, phloroglucinol, ac. isovanillique.
Dér. triacétylé, F. 195-196°.

HÉTÉROSIDES : *DIOSMINE* (Diosmoside) $C_{28}H_{32}O_{15}$, F. 278° (rhamnoglucoside en 7).
Hydrolyse : diosmétine, rhamnose, glucose.
Dans *Hyssopus*, *Dahlia variabilis*, *Scrophularia nodosa*, *Mentha crispa*, *Conium maculatum*, *Capsella Bursa-pastoris*, *Linaria genistifolia*.

*OXAPIINMETHYLETHER*, apioglucoside en 7.
Hydrolyse : glucose, apiose, diosmétol.
Dans le Persil.

*5, 7, 2', 4'-tétrahydroxyflavone* — **Lotoflavine** (*Loloflavol*) — $C_{15}H_{10}O_6$ [16 - 35 a].

F. 396°, déc. à 270-300°. Cristaux jaunes.
Sol. alcool éthylique et ac. acétique chaud.
$FeCl_3$ : vert olive.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. β-résorcylique.
Dér. tétraacétylé, F. 176-178°.

HÉTÉROSIDE : *LOTUSINE* (Lotusoside) $C_{28}H_{31}O_{16}N$ (7-maltoside).
Hydrolyse : lotoflavine, maltose, CNH.
Dans *Lotus arabicus*.

*5, 7, 4'-trihydroxy, 3'-méthoxyflavone* — **Chrysoériol** — $C_{16}H_{12}O_6$ [20 - 29].

F. 324-5° et même 327°. Aiguilles jaunes dorées.
A peine sol. alcool éthylique et acétate d'éthyle.

Source : MNHN, Paris

$FeCl_3$ : brun.
Dér. triacétylé, F. 200°-215°.
Feuilles d'*Eriodictyon glutinosum*.

*5, 7-dihydroxy, 6, 4'-diméthoxyflavone* **Pectolinarigénine** (*Pectolinarigénol*) — $C_{17}H_{14}O_6$ [10 - 22].

F. 215-216°. Aiguilles jaunes.
Dér. diacétylé, F. 151° ; 7-méthyléther, F. 188°.

HÉTÉROSIDES : *PECTOLINARINE* (Pectolinaroside) $C_{29}H_{34}O_{15}$, F. 240-50° (déc.).
Hydrolyse : pectolinarigénine, glucose, rhamnose (rutinose).
Dans les fleurs de *Linaria vulgaris*.

*NÉOLINAROSIDE* $C_{29}H_{34}O_{15}$, 2 $OH_2$, F. 232-3°.
Dans diverses Linaires.

*5, 7, 4'-trihydroxy, 3', 5'-diméthoxyflavone* — **Tricine** (*Tricol*) — $C_{17}H_{14}O_3$ [2 - 3 - 12].

F. 134°-136°. Aiguilles jaune clair.
Sol. $H_2SO_4$ en donnant des solutions jaunes.
$FeCl_3$ : brun rouge.
Fusion alcaline : phloroglucinol + ac. syringique.
Dér. diacétylé, F. 211-213° ; dér. triacétylé, F. 251-4°.
Feuilles de Blé de Khapli et *Triticum dicoccum*.

*5, 7, 3', 4', 5'-pentahydroxyflavone*, produit de scission de la Tricine se trouvant aussi dans le Blé de Khapli.

*3', 5'-dihydroxy, triméthoxyflavone* — **Amarbéline** (*Amarbélol*) — $C_{18}H_{16}O_7$, $OH_2$ [1].

F. 234°. Aiguilles jaune citron.
Sol. eau chaude.
Fusion alcaline : ac. protocatéchique, un phénol.
Dér. diacétylé, F. 152° ; dér. dibenzoylé, F. 160°.
*Cuscuta reflexa* Roxb. (graines).
AMARBELITINE — amarbéline déméthylée.

*5, 6, 7, 8, 3', 4'-hexaméthoxyflavone* — **Nobilétine** — $C_{21}H_{22}O_8$ [17 a - 34 - 41].

F. 134°. Cristaux jaune pâle.
A peine sol. eau et éther.
Potasse alcoolique : acide vératrique, acétovératrone.
Dér. hexaacétylé, F. 230,5-1,5° ; dér. hexabenzoylé, F. 244-5°.
Peau séchée de *Citrus nobilis* Lour.

Source : MNHN, Paris

1. Agarwal (R. R.). — *J. Indian Chem. Soc., 13,* 531-6 (1936).
2. Anderson (J. A.). — *Can. J. Research, 7,* 185-92 (1932).
3. Anderson (J. A.) et Perkin (A. G.). — *J. Chem. Soc., 1931,* 2624-5.
4. Baker (W.). — *J. Chem. Soc., 1939,* 956-61.
5. Barre (R.). — *Rev. gén. biol., 1,* 485-90 (1942).
6. Bauer (K. H.) et Dietrich (H.). — *Ber., 66,* 1053-4 (1933).
7. Blasdale (W. C.). — *J. Roy. Hort. Soc., 72,* 240-5 (1947).
8. Charaux (C.) et Rabaté (J.). — *J. Pharm. Chim., 1,* 155-62 (1940).
9. Clemo (G. R.) et Felton (D. G. I.). — *J. Chem. Soc., 1949,* 1535-6.
10. Dillemann (G.) — Contribution à l'étude des hétérosides de quelques espèces du genre Linaria. Thèse Doct. Pharm. (Etat), Paris, 1946.
11. Erdtmann (H.). — *Swensk. Kem. Tid., 56,* 2-14 (1944).
12. Gulati (K. C.) et Venkataraman (K.). — *J. Chem. Soc., 1933,* 1644.
13. Hattori (S.). — *J. Chem Soc. Japan, 50,* 725-34 (1929) ; *51,* 472-7 (1930).
13a. Hattori (S.) et Hayashi (K.).— *J. Pharm. Soc. Japan, 54,* 919-21 (1933).
14. Hattori (S.) et Matsuda (H.).— *Acta Phytochim. Japan, 15,* 233-6 (1949).
15. Hayashi (K.) et Inone (T.). — *Acta Phytochim. Japan, 15,* 53-8 (1949).
16. Henry (T. A.). — *J. Soc. Chem. Ind., 57,* 213 (1931).
17. Horii (S.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 59,* 552-9 (1939).
17a. — — *J. Pharm. Soc. Japan, 60,* 614-16 (1940).
18. Jacini (G.). — *Helv. Chim. Acta, 18,* 276-8 (1935).
19. Karrer (P.) et Schwab (G.). — *Helv. Chim. Acta, 24,* 297 (1941).
20. Lovecy (A.), Robinson (R.) et Susagawa (S.). — *J. Chem. Soc., 1930,* 817-22.
21. Mayer (F.). — The chemistry of natural coloring matters. *Am. Chem. Soc. Monograph* N° 89, traduit par A. H. Cook. New-York, 1943, 161-212. Reinhold Pub. Corp., Edit.
22. Merz (K. W.) et Wu (Y. H.). — *Arch. der Pharm., 274,* 126 (1936).
23. Mitra (C.), Rao (N. P.), Bhattacharji (S.) et Siddiqui (S.). — *J. Sci. Ind. Research, 6,* 19 (1947).
24. Muller (H.). — *J. Chem. Soc., 107,* 872 (1915).
25. Nagai (W.) et Hattori (S.). — *Acta Phytochim. Japan, 5,* 1-8 (1930).
26. Nakamura (H.), Ota (T.) et Fukushi (G.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 56,* 107-8 (1936).
27. Nakano (M.) et Tseng (K. F.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 52,* 903-12 (1932).
27a. — — — *J. Shanghaï Sci. Inst., 1,* 1-15 (1933).
28. Nakaoki (T.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 55,* 173 (1935).
28a. — — *J. Pharm. Soc. Japan, 55,* 967-78 (1935).
28b. — — *J. Pharm. Soc. Japan, 58,* 197 (1938).
28c. — — *J. Pharm. Soc. Japan, 58,* 639-47 (1938).
28d. — — *J. Pharm. Soc. Japan, 60,* 502-6 (1940).
28e. — — *J. Pharm. Soc. Japan, 69,* 320-1 (1949).
29. Oesterle (O. A.). — *Arch. Pharm., 256,* 119 (1918).
30. Oesterle (O. A.) et Wander (G.). — *Pharm. Acta Helv., 1,* 1 (1926).
31. Power (F. B.) et Salway (A. H.). — *J. Chem. Soc., 1910,* 1006.
32. Rabate (J.). — *J. Pharm. Chim.,* (8e s.), *28,* 478 (1938) ; *29,* 584 (1938).
33. Rao (K. V.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 23,* 213-4 (1946).
34. Robinson (R.) et Tseng (K. F.). — *J. Chem. Soc., 1938,* 1003-4 et 1006.
35. Robinson (R.) et Venkataraman (K.). — *J. Chem. Soc., 1926,* 2347.
35a. — — — *J. Chem. Soc., 1929,* 62.
36. Rogerson (H.). — *J. Chem. Soc., 1910,* 1004.
37. Sastri (V. D. N.) et Seshadri (T. R.). — *Current Sci., 15,* 235 (1946).



Source : MNHN, Paris

38. Shah (R. C.), Mehta (C. R.) et Wheeler (T. S.). — *Current Sci.*, *4*, 406 (1935).
38a. Shah (R. C.), Mehta (C. R.) et Wheeler (T. S.). — *Current Sci.*, *6*, 503 (1938).
39. Shibata (Y.) et Hattori (S.). — *Acta Phytochim. Japan*, *5*, 117-8 (1930).
40. Sugasawa (S.). — *J. Chem. Soc.*, *1933*, 1621.
41. Tseng (K. F.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, *55*, 132-45 (1935).
41a. — — *J. Chem. Soc.*, *1938*, 1003-4.
42. Venkataraman (K.). — *J. Chem. Soc.*, *1926*, 2347.
43. Wessely (F.) et Moser (G. H.). — *Monatsh.*, *56*, 97 (1930).
44. Zemplen (G.) et Bognar (R.). — *Ber.*, *74*, 1818-24 (1941).
45. Zemplen (G.), Bognar (R.) et Mester (L.). — *Ber.*, *75*, 489 (1942).

Source : MNHN, Paris

## FLAVONOLS.

*5, 7-dihydroxyflavonol* — **Galangine** (*Galangol*) — $C_{15}H_{10}O_5$ [16].

F. 214-15°, 217-8°, 219-21°. Tablettes jaune clair.
Sol. alcalis et $H_2SO_4$, à peine alcool éthylique et éther.
$FeCl_3$ : vert noirâtre ; acétate de plomb : jaune ; solution potassique fluorescente.
Dér. triacétylé, F. 142-3°.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. benzoïque.
Dans la racine de Galanga avec le kaempférol et dans celle de *Datiscea cannabina*.
Ether 3-monométhylique — Dans le Galanga (*Alpinia officinarum*).

*7-méthyléther de la Galangine* — **Izalpinine** (*Izalpinol*) — $C_{16}H_{12}O$ [41 - 71a].

F. 195°. Aiguilles jaunes.
Sol. pyridine.
$FeCl_3$ : vert ; + acétate de Na : rouge.
Dér. diacétylé, F. 170-1° ; dér. dibenzoylé, F. 189°.
Semences d'*Alpinia japonica* ou *sinensis*.

*5, 7, 2'-trihydroxyflavonol* — **Datiscétine** (*Datiscétol*) — $C_{15}H_{10}O_6$ [14 - 38].

F. 276°. Aiguilles jaune pâle.
Sol. alcalis en donnant des solutions jaunes, dans $H_2SO_4$ conc. en donnant des solutions jaunes à fluorescence verte, à peine sol. alcool éthylique.
Acétate de plomb : ppté jaune ; $FeCl_3$ : vert brun.
Dérivé acétylé, F. 141° ; dér. benzoylé, F. 191-192°.
Fusion alcaline : ac. salicylique.

HÉTÉROSIDE : *DATISCINE* (Datiscoside) $C_{27}H_{30}O_{15}$, rhamnoglucoside, F. 192-3°, $[\alpha]_D = -48°$ (alcool).
Hydrolyse : datiscétine, rhamnose, glucose.
Dans *Datisca cannabina* et dans *Paeonia albiflora* Iko et *Denda noiro*.

*7, 2', 4'-trihydroxyflavonol* — **Résomorol** — $C_{15}H_{10}O_6$ [43].

Cristaux jaunâtres.
Dér. tétraacétylé, F. 129-130°.

*5, 7, 4'-trihydroxyflavonol* — **Kaempférol** — $C_{15}H_{10}O_6$ [49 - 68].

F. 276-8°. Aiguilles jaunes.
Sol. alcool éthylique et éther, sol. alcalis et $H_2SO_4$ en donnant une solution à fluorescence bleue, à peine sol. eau.

Source : MNHN, Paris

$FeCl_3$ : vert ; alun de fer : rouge.
Réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'Ag ammoniacal.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. p.hydroxybenzoïque, ac. acétique.
Dér. tétraacétylé, F. 181°.
*Delphinium Consolida*, baies de *Rhamnus catharticus*, feuilles de Séné, *Prunus spinosa*, certains *Crocus*.

Hétérosides : *KAEMPFÉRINE* (Kaempféroside) $C_{27}H_{30}H_{16}$, 6 $OH_2$, F. 182-6°, 195°, 304°, $[\alpha]_D = -20°, -28°$ (alcool) [93].
Hydrolyse : kaempférol, deux glucoses.
Dans *Cassia angustifolia*.

*KAEMPFÉRITRINE* (Kaempféritroside) $C_{27}H_{30}O_{16}$, 5 $OH_2$, F. 201-203° ; 3-rhamnoside [90a].
Hydrolyse : kaempférol, deux rhamnoses.
Dans les feuilles d'*Indigofera erecta*, *Polygonum aviculare*, feuilles sèches de Thé.

*ROBININE* (Robinoside) $C_{33}H_{40}O_{19}$, F. 195-7° ; 3-robinoside [94].
Hydrolyse : kaempférol, deux rhamnoses, galactose.
Dans les fleurs de *Robinia pseudacacia*, *Vinca minor*, var. *alba*, fleurs bleues de *Vinca minor*, *Vinca major* et dans le genre *Melilotus*.

*SOPHORAFLAVONOLOSIDE* $C_{27}H_{30}O_{16}$, 2 $OH_2$, F. 207-208° ; 3-bioside [62 - 67 - 69 - 90].
Hydrolyse : kaempférol, sophorose (glucose + glucose).
Dans les fruits de *Sophora japonica*.

*MULTIFLORINE* (Multifloroside) $C_{27}H_{30}O_{15}$, F. 147-170° [48].
Hydrolyse : kaempférol, glucose, rhamnose.
Dans les fleurs de *Rosa multiflora* (Eijitsu).

*HORTENSIAFLAVONOLOSIDE* $C_{27}H_{30}O_{16}$.
Hydrolyse : kaempférol, glucose.
Dans les fleurs de *Hydrangea Hortensia*.

*LESPIDINE* (Lespidoside) $C_{27}H_{36}O_{13}$, F. (hydrate) 234° ; 3, 7-dirhamnoside [27].
Hydrolyse : kaempférol, deux rhamnoses.
Dans les feuilles de *Lespedeza cyrtobotrya*.

*CALYSTEGIAFLAVONOLOSIDE* $C_{27}H_{30}O_{15}$, 2 $OH_2$, F. 223-4° ; rhamnoglucoside [35].
Hydrolyse : kaempférol, glucose, rhamnose.
Dans les feuilles et les tiges de *Calystegia japonica* Chois.

*RHAMNOSIDE DE L'ACACIA* $C_{27}H_{30}O_{15}$ [67].
Hydrolyse : kaempférol, rhamnose.
Dans *Acacia linifolia*, *Acacia decurrens* et l'« Eijitsu » du Japon.

*DIGLUCOSIDE D'EQUISETUM ARVENSE* [53].
Hydrolyse : kaempférol, deux glucoses.
Dans les tiges d'*Equisetum arvense*.

*RHAMNOSIDE DU PUERARIA* [62].
Hydrolyse : kaempférol, rhamnose.
Dans les feuilles de *Pueraria hirsuta* Malumara.

*AFZÉLINE* $C_{21}H_{20}O_{10}$, 1,5 $OH_2$, F. 172-4° (déc.) ; 3-rhamnoside [42].
Hydrolyse : kaempférol, l.rhamnose.
Dans le « Doussié », espèce d'*Afzelia*.

Source : MNHN, Paris

*5, 7-dihydroxy, 4'-méthoxyflavonol* — **Kaempféride** (*Kaempféridol*) — $C_{16}H_{12}O_6$, $OH_2$ [49].

F. 227-9°. Aiguilles jaunes.
Sol. éther, acide acétique, alcool éthylique, à peine sol. chloroforme et benzène, insol. eau.
$FeCl_3$ : vert olive ; acétate de Pb : jaune foncé ; dans $H_2SO_4$ et les alcalis, solutions jaunes.
Réduit à chaud la solution argentique et la liqueur de Fehling.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. anisique, oxalique et formique.
Dér. triacétylé : F. 193-5° ; dér. tribenzoylé, F. 177°.
Dans le rhizome de Galanga (*Alpinia officinarum*).

*5, 4'-dihydroxy, 7-méthoxyflavonol* — **Rhamnocitrine** (*Rhamnocitrol*) (7-méthyléther du Kaempférol) $C_{16}H_{12}O_6$ [71].

F. 221-2°. Aiguilles jaunes.
Un peu sol. acétone et acétate d'éthyle, à peine sol. alcool chaud, insol. eau, éther et benzène.
$FeCl_3$ : vert olive ; $H_2SO_4$ : fluorescence verte.
Réduit la liqueur de Fehling.
Dér. triacétylé, F. 200-1°.
Fruits de *Rhamnus catharticus* Linn.

*4', 5, 7-trihydroxy 3-méthoxyflavone* — **Isokaempféride** (*Isokaempféridol*) (3 méthyléther du Kaempférol) — $C_{16}H_{12}O_6$ [71].

F. 270-272°. Plaques rectangulaires.
Sol. alcool, facilement sol. soude aqueuse en donnant une solution jaune brillant.
$FeCl_3$ : couleur brune ; $H_2SO_4$ conc. : faible fluorescence bleue.
Pas de précipité par l'acétate de Pb.
Dér. acétylé, F. 161-163°.
Dans *Alpinia officinarum*.

*7, 3', 4'-trihydroxyflavonol* — **Fisétine** (*Fustol*) — $C_{15}H_{10}O_6$ [4 - 24].

F. 330°. Aiguilles jaune citron (EtOH). Prismes jaune clair (AcOH).
Acétate de Pb : rouge orange ; acétate de Cu : brun ; $FeCl_3$ : vert noirâtre.
Réduit la liqueur de Fehling à chaud.
Dér. tétraacétylé, F. 201-5°.
Hydrolyse alcaline : résorcinol, ac. protocatéchique.
Dans *Rhus rhodantema, succedanea, Cotinus*.

Hétérosides : *FUSTOSIDE* $C_{36}H_{26}O_{14}$, F. 218-9°, rhamnoside.
Hydrolyse : fisétine, rhamnose.
Dans le bois de *Rhus Cotinus* et *Quebracho Colorado*.
*HÉTÉROSIDE DE RHUS RODANTHEMA*, F. 215-217°,
*FUSTO-TANNOSIDE*, F. 200° (déc.) [49].
Hydrolyse : fisétine, ac. tannique.
Dans le bois de *Rhus Cotinus*.

Source : MNHN, Paris

*4', 5, 7-triméthoxyflavonol* (triméthoxykaempférol).

F. 151°. Hétéroside dans *Calystegia japonica* Chois. (rhamnoglucoside).

*7, 3', 4', 5'-tétrahydroxyflavonol* · **Hydroxyfisétine** $C_{15}H_{11}O_7$ [25].

Dans le bois d'Acacia.

*5, 7, 2', 4'-tétrahydroxyflavonol* — **Morine** (*Morol*) $C_{15}H_{10}O_7$, $OH_2$ [78].

F. 288°. Aiguilles jaune pâle (AcOH) + 1 $OH_2$.
Sol. alcool éthylique, $H_2SO_4$ en donnant des solutions jaunes avec une fluorescence bleu vert vif.
$FeCl_3$ : vert olive foncé.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. résorcylique.
Dér. tétraacétylé, F. 142-5° ; triméthyléther, F. 132°.
Bois de *Chlorophora tinctoria*.

Hétéroside : *MORINIDINE* $C_{26}H_{28}O_{14}$, F. 250-1°.
Dans les bois de *Morus tinctoria, Artocarpus integrifolia, Chlorophora tinctoria*.

*5, 7, 3', 4'-tétrahydroxyflavonol* — **Quercétine** (*Quercétol*) — $C_{15}H_{10}O_7$, 2 $OH_2$ [4 - 18 - 30 - 65 - 76 - 86].

F. 313-4° ; 316-7°. Aiguilles jaune citron + $OH_2$ (EtOH).
Très sol. alcalis avec une coloration jaune d'or, sol. acide acétique, alcool bouillant, à peine sol. eau chaude ; dans $H_2SO_4$, solution jaune avec une faible fluorescence verte.
Acétate de plomb ; pplé rouge brique ; $FeCl_3$ : vert foncé.
Réduit la liqueur de Fehling à chaud et le nitrate d'Ag ammoniacal à froid.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. protocatéchique.
Dér. triméthylé, F. 240-5° ; dér. pentaacétylé, F. 194°.
Dans le Marron d'Inde, les feuilles de Vigne, de Houblon, de Thé, de Sumac, dans *Rosa gallica rubra, Andromeda japonica*, la Pivoine, la Verge d'Or (*Solidago*), *Quercus tinctoria, Gossypium hirsutum, Rhododendron obtusum, f. hinode*, diverses variétés de Blés italiens, pollen de *Zea Mays*, feuilles d'*Allium Cepa*, etc.

Hétérosides : *QUERCITRINE* (Quercitroside) $C_{21}H_{20}O_{11}$, 2 $OH_2$, F. 182-5°, 3-rhamnoside [22 - 26 - 29 - 91 - 92].
Hydrolyse : quercétine, rhamnose.
Dans l'écorce de *Quercus tinctoria*, les fleurs de *Forsythia pendula*, les feuilles de Golden Rod (bouton d'or), le Thé vert, les feuilles de *Bauhinia reticalata*, les feuilles et les tiges de *Houttinya cordata*.
*ISOQUERCITRINE* (Isoquercitroside) $C_{21}H_{20}O_{12}$, 4 $OH_2$, F. 194°, 3-glucoside [19 - 52 - 52b - 64 - 87].
Hydrolyse : quercétine, glucose.
Dans les feuilles de coton et de maïs, dans *Arctostaphylos Uva-Ursi*, les feuilles de *Sapium sebiferum*, les cosses des graines de *Cercis canadensis*, les feuilles de Tabacs, de Mûrier, de *Reynoutria japonica*, var. *olri*, d'*Euphoria longana*.

Source : MNHN, Paris

*QUERCIMÉRITRINE* (Quercimèritroside) $C_{21}H_{20}O_{12}$, 3 $OH_2$, F. 247-9°, 7-glucoside [33 - 58].
Hydrolyse : quercétine, glucose.
Dans l'écorce de *Prunus serotina*, dans *Helianthus annuus, Gossypium hirsutum*, dans le Kaoliang, dans *Reynoutria japonica*, var. *olri*.

*RUTINE* (Rutoside) $C_{27}H_{30}O_{16}$, 2 ou 3 $OH_2$, F. 190-2°, 3-rhamnoglucoside [7 - 21 - 31 - 31f - 36 - 51 - 79].
Hydrolyse : quercétine, rutinose (rhamnose + glucose).
Dans les feuilles de *Ruta graveolens*, bourgeons, feuilles et fruits de *Sophora japonica*, boutons de *Capparis spinosa*, feuilles et bourgeons de Sarrasin, tiges de Tomates, fleurs de *Forsythia suspensa* Vahl, fleurs blanches de *Magnolia Kobus, Sambucus canadensis, Bupleurum falcatum, Eucalyptus macrorhyncha* et *E. youmani*, etc.

*SCOPAROSIDE* $C_{22}H_{22}O_{11}$, F. 228-230°, rhamnoside [46].
Hydrolyse : scoparol (méthylquercétine ?), rhamnose.
Dans les fleurs de *Sarothamnus scoparius*.

*COSMOSIOSIDE* $C_{21}H_{22}O_{11}$ [55a].
Hydrolyse : quercétine, rhamnose, glucose.
Fleurs de *Cosmos bipinnatus*.

*SPIRAEOSIDE* [13].
Hydrolyse : quercétine, glucose en 3' ou 4'.
Dans les fleurs de Spirée.

*FORSYTHIAFLAVONOLOSIDE* $C_{27}H_{30}O_{17}$, F. 178-80°, diglucoside [83].
Hydrolyse : quercétine, deux glucoses.

*HYPÉRINEGALACTOSIDE* (Hypéroside), F. 236-7° [37].
Hydrolyse : quercétine, d.galactose.
Dans *Hypericum perforatum*.

*AMBROSIAFLAVONOLOSIDE*, F. 228-9°, glucoside [32].
Hydrolyse : quercétine, glucose.
Dans les feuilles d'*Ambrosia artemisifolia*.

*INCARNATRINE* (Incarnatroside) $C_{21}H_{20}O_{12}$, 3 $OH_2$, F. 165°, déc. 242-5° [80].
Hydrolyse : quercétine, glucose.
Dans les fleurs de *Trifolium incarnatum*.

*AVICULAROSIDE* $C_{20}H_{18}O_{11}$ [63].
Hydrolyse : quercétine, arabinose en 3'.
Dans *Polygonum aviculare*, var. *buxifolium*.

*TRIFOLIINE* (Trifolioside) $C_{22}H_{22}O_{11}$, $OH_2$, F. 260°, 3-rhamnoside [29 - 55d].
Dans les fleurs de Trèfle blanc.

*QUERCITURON* (Quercituronoside) $C_{21}H_{18}O_{13}$, F. 192° [20].
Hydrolyse : quercétine, ac. glycuronique.
Dans *Andromeda japonica*, feuilles de *Phaseolus vulgaris*.

*GLUCOSIDE DU RHODODENDRON* $C_{21}H_{20}O_{12}$, 3-glucoside [55].
Dans *Rhododendron flavum, Reynoutria japonica*.

*GALACTOSIDYL-QUERCÉTINE* $C_{21}H_{20}O_{12}$, 2,5 $OH_2$, F. 236-7° [13 - 82].
Hydrolyse : quercétine, d.galactose.

Source : MNHN, Paris

Dans la peau des pommes Grimes Golden Jonathan et Stayman Winnesap, dans *Betula verrucosa.*

*MÉRATINE*, F. 179-180°, Quercétyl 3-diglucoside [31].
Hydrolyse : quercétine, deux glucoses.
Dans la fleur de *Meratia praecox.*

*4'-méthyléther de* **Quercétine** [17].

Dans les fleurs jaunes de *Thevetia nerifolia.*

*5, 3', 4'-trihydroxy, 7-méthoxyflavonol* — **Rhamnétine** (*Rhamnétol*) — (7-méthyléther de Quercétine) $C_{16}H_{12}O_7$ [61].

F. 300° ou plus. Aiguilles jaunes.
Sol. acétone, alcool chaud, à peine sol. eau.
$H_2SO_4$ : coloration jaune avec fluorescence vert bleu ; $FeCl_3$ : brun.
Réduit liqueur de Fehling à chaud.
Dér. tétraacétylé, F. 190-2°.
Fruits de *Rhamnus catharticus.*

HÉTÉROSIDE : *XANTHORHAMNINE* (Xanthorhamnoside) $C_{34}H_{42}O_{20}$, Trirhamnoside en 3.
Hydrolyse : rhamnétine, trois rhamnoses.
Dans les fruits de *Rhamnus tinctorius.*

*5, 7, 4'-trihydroxy, 3'-méthoxyflavonol* — **Isorhamnétine** (*Isorhamnétol*) — 3'-méthyléther de Quercétine) $C_{16}H_{12}O_7$ [23].

F. 302-305°. Cristaux jaune-verdâtres.
A peine sol. alcool éthylique et ac. acétique, insol. benzène, chloroforme, eau.
Acétate de Pb : ppté jaune orangé ; $FeCl_3$ : vert noirâtre.
Dans les fleurs et les tiges de *Delphinium Zalil*, de *Trifolium pratense*, de *Typha angustata*, les anthères de *Lilium candidum.*

HÉTÉROSIDE : *GLUCOSIDE DU SAFRAN*, F. 188-9°, 3, 4'-diglucoside.
Hydrolyse : isorhamnétol, deux glucoses.
Dans le pollen de *Crocus.*

*5, 4'-dihydroxy, 7, 3'-diméthoxyflavonol* — **Rhamnazine** (*Rhamnazol*) — (Diméthyléther de Quercétine) $C_{17}H_{14}O_7$ [44].

F. 214-6°. Aiguilles jaune pâle.
Assez sol. acide acétique, toluène, à peine sol. alcool.
Alcalis, solutions rouge orangé ; $FeCl_3$ : vert olive.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. vanillique.
Dér. triacétylé, F. 154-5° ; dér. tribenzoylé, F. 204-5°.
Fruits de *Rhamnus infectoria* Linn. et autres *Rhamnus*, *Polygonum Hydropiper.*

*3'-méthyl, 3-quercétinylsulfate de K* — **Persicarine** [40 - 40a].

F. 210-12°.
Sol. alcool éthylique, toluène bouillant et eau bouillante.
Alcalis : solutions jaunes.
Dans *Persicaria Hydropiper.*

Source : MNHN, Paris

*5, 7, 8, 4'-tétrahydroxyflavonol* — **Herbacétine** (*Herbacétol*) — $C_{15}H_{10}O_7$ [56a].

F. 280-3° : 279-81°. Cristaux jaunes + 1 $OH_2$ (EtOH aq.).
$H_2SO_4$ conc. : coloration jaune sans fluorescence ; $FeCl_3$ : vert terne ; tétraacétate de Pb : ppté rouge sombre.

HÉTÉROSIDE : *HERBACITRINE* (Herbacitroside) $C_{21}H_{20}O_{12}$, F. 247-9°, 7-glucoside.
Hydrolyse : herbacétine, glucose.
Dans les fleurs de *Gossypium herbaceum* et *indicum*. *Thespesia populnea*.

*3, 5, 6, 7, 4'-pentaméthoxyflavone* — **Tangérétine** (*Tangérétol*) — $C_{20}H_{20}O_7$ [60 - 77].

F. 154°. Aiguilles ou bâtonnets incolores.
Sol. alcool chaud, benzène, à peine sol. éther de pétrole, insol. dans les alcalis.
$NO_3H$ conc. : coloration rouge sang.
Hydrolyse alcaline : tangérétol, ac. anisique.
Ecorce du fruit de *Citrus nobilis, deliciosa* et de la mandarine.

*7, 3', 4', 5'-tétrahydroxyflavonol* — **Robinétine** (*Robinétol*) — $C_{15}H_{10}O_7$ [8 - 15].
F. 325-30°. Aiguilles jaune verdâtre.
Sol. alcool éthylique, acétone, ac. acétique, acétate d'éthyle, pyridine, eau, à peine sol. éther, insol. chloroforme et benzène.
$H_2SO_4$ conc. : solutions jaunes ; alcalis : solutions rouges. Une goutte de $H_2SO_4$ conc. dans une solution rouge d'ac. acétique donne une colbration vert intense, caractéristique.
Par dégradation alcaline douce : résorcinol.
Dér. pentaacétylé, F. 224°.
Dans le bois et l'écorce de *Robinia pseudacacia* sous forme hétérosidique. Libre dans *Gleditschia monosperma* et dans *Rodosphaera rhodanthema*.

*5, 7-dihydroxy, 8-diméthyléthylcarbinol, 4'-méthoxyflavonol* — **Icaritine** (*Icaritol*) — $C_{21}H_{22}O_7$ [2 - 3].

F. 239,5°. Aiguilles jaunes.

HÉTÉROSIDES : *ICARIINE* (Icarioside) $C_{33}H_{42}O_{16}$, F. 231°.
Hydrolyse : icaritine, rhamnose ou glucose ?
Dans les feuilles et racines d'*Epidemium macranthum*.
*DES O.METHYLICARIINE.*
Hydrolyse : des.o.anhydroicaritine + glucose.
Dans les racines d'*Epidemium macranthum*.

*5, 6, 7, 3', 4'-pentahydroxyflavonol* — **Quercétagétine** (*Quercétagétol*) — $C_{15}H_{10}O_8$, 2 $OH_2$ [45 - 72b].

F. 310-4° ; 318-20°. Aiguilles ou plaquettes jaune pâle + 1 $OH_2$ (EtOH).
Sol. alcool chaud, alcalis dilués, à peine sol. eau bouillante.

Source : MNHN, Paris

Oxydation à l'air : vert olive puis brun ; $FeCl_3$ : vert olive ; acétate de Pb dans EtOH ; ppté rouge orangé ; Test Bargeltini : flocons verts virant au brun après 12 h.
Fusion alcaline : ac. protocatéchique.
Dér. hexaacétylé, F. 209-11°.
Fleurs de *Tagetes patula.*

HÉTÉROSIDE : *QUERCETAGITRINE* (Quercétagitroside).
Dans les fleurs de *Tagetes erecta.*

*3, 5', 7-triméthoxy 3', 4'-méthylènedioxyflavone* — **Kanugine** (*Kanugol*) [70].

F. 203-5° ; 197-8°.
Sol. alcool et ac. acétique.
$H_2SO_4$ et ac. gallique : color. vert sombre.
Hydrolyse alcaline : ac. myristicique, ac. 4-méthoxysalicylique.
Racines, tiges et fleurs de *Pongamia glabra.*

**Norkanugine** (Kanugine déméthylée).

F. 235°.
Dans les racines de *Pongamia glabra.*

*5, 7, 8, 3', 4'-pentahydroxyflavonol* — **Gossypétine** (*Gossypétol*) — $C_{15}H_{10}O_8$ [5 - 85].

F. 310-14°. Aiguilles jaunes.
Très sol. alcool et éther, peu sol. eau.
Alcalis, $H_2SO_4$ : coloration orange ; $FeCl_3$ : vert olive foncé ; p.benzoquinone en sol. alcoolique : brun rouge.
Fusion alcaline : ac. protocatéchique.
Dér. hexaacétylé, F. 229-30°.
Fleurs de *Gossypium herbaceum*, Linn. et d'autres espèces. Fleurs *d'Hibiscus Sabdariffa.*

HÉTÉROSIDES : *GOSSYPITRINE* (Gossypitroside) $C_{21}H_{20}O_{13}$, F. 251°-2°, 7-glucoside [50 - 56].
Hydrolyse : gossypétine, glucose.
Glucoside libre dans *Gossypium uppam* et *herbaceum*, combiné à des acides organiques dans *Gossypium hirsutum, herbaceum, Hibiscus Sabdariffa.*
*GOSSYPINE* (Gossyposide) $C_{28}H_{24}O_{18}$, F. 230-1°, 8-glucoside.
Hydrolyse : gossypétine, glucose.
Dans les fleurs de *Hibiscus esculentus, Gossypium indicum* et *Hibiscus uitifolium.*

*5, 7, 3', 4'-tétrahydroxy, 6-méthoxyflavonol* — **Patulétine** (*Patulétol*) — (6-méthylquercétagétine) $C_{15}H_9O_8$ [72c - 81 - 81a].

F. 262-4°. Aiguilles jaune pâle.
Test Bargellini : flocons verts tournant immédiatement au jaune.
Oxydation alcaline : ac. protocatéchique.

Source : MNHN, Paris

Dér. pentaacétylé, F. 170-2° ; éther pentaméthylique, F. 158-9°.
Pétales des fleurs de *Tagetes patula*.

*5-hydroxy, 4', 7, 8-triméthoxyflavonol* — **Tambuline** (*Tambulol*) — $C_{18}H_{16}O_7$ [5 - 6a - 8].

F. 205°.
Tesl de Bargellini positif ; $FeCl_3$ : vert olive ; acétate de Pb : précipité rouge orangé.
Dans les graines de Tambul (*Zanthoxylum acanthopodium*).

*4', 5, 7-trihydroxy 8-méthoxyflavonol* — **Tambulétine** (*Tambulétol*) — $C_{16}H_{22}O_7$ [4 - 5 - 6].

F. 269-271°. Solide jaune vif.
Sol. ac. acétique à chaud, à peine sol. acétate d'éthyle, acétone, alcool.
Mg + HCl : solution jaune vif passant au rouge vif ; $FeCl_3$ : vert terne ; acétate neutre de Pb : précipité orange ; $H_2SO_4$ conc. : virage au rouge vif, dissolution lente en jaune brunâtre sans fluorescence ; alcalis : solution jaune vif.
Dér. létraacétylé, F. 109-110°.
Dans les graines de Tambul (*Zanthoxylum acanthopodium*).

*5, 7, 3', 4', 5'-pentahydroxyflavonol* — **Myricétine** (*Myricétol*) — $C_{15}H_{10}O_8$ [57a - 58 - 59].

F. 355-60° ; 361°. Aiguilles jaune brillant.
Sol. alcool, un peu sol. eau chaude.
Alcalis : solution jaune, puis bleue, puis violette ; $FeCl_3$ : orangé, puis noir brun.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. galliquc.
Dér. hexaacétylé, F. 214-16°.

Hétérosides : *MYRICITRINE* (Myricitroside) $C_{21}H_{22}O_{13}$, 2 $OH_2$, F. (anhydre), 197-9°, rhamnoside en 3 [28].
Hydrolyse : myricétine, rhamnose.
Dans l'écorce de *Myrica rubra* et *Nagi*. Dans les feuilles de certains *Rhus* (*Coriaria, Cotinus, Metopium*). Dans *Corylus avellana, Ampelopsis meliæfolia, Myrica Gale, Pistacia Lentiscus et Hœmatoxylon Campechianum*.

*CANNABISCITRINE* (Cannabiscitroside) $C_{21}H_{20}O_{13}$.
Dans les pétales des fleurs d'*Hibiscus cannabinus*.

*5, 4'-dihydroxy, 3, 6, 7, 8-tétraméthoxyflavone* — **Calycoptérine** (*Calycoptérol*) — $C_{19}H_{18}O_8$ (Thapsine) [39 - 84 - 84b].

F. 226-8°. Prismes jaunes (AcOH), aiguilles jaunes (éther).
Très sol. chloroforme, acétone et alcool, à peine sol. éther, insol. eau et éther de pétrole.
Alcalis : sol. jaunes ; $FeCl_3$ : vert.
Fusion alcaline : ac. p.hydroxybenzoïque.
Feuilles de *Digitalis Thapsi* et *Calycopteris floribunda*.

Source : MNHN, Paris

*3, 7, 8, 3', 4', 5'-hexahydroxyflavonol* — **Hibiscétine** (*Hibiscetol*) $C_{15}H_{10}O_9$ [72d - 75].

F. 350°. Aiguilles jaune pâle.
Sol. alcool.
Acétate de Pb en sol. alcoolique : ppté rouge.
Ebullition avec les alcalis : ac. triméthylgallique.

HÉTÉROSIDE : *HIBISCITRINE* (Hibiscitroside) $C_{27}H_{30}O_{19}$. F. 239-40°, 3-glucoside [74].
Hydrolyse : hibiscétine, glucose.
Dans les pétales séchés des fleurs d'*Hibiscus Sabdariffa*.

*3-hydroxy, 3, 3', 4', 5', 6, 8-hexaméthoxyflavone* — **Gardénine** (*Gardénol*) — $C_{21}H_{22}O_9$ [6b - 9 - 12].

F. 161-2°. Aiguilles jaunes.
Sol. alcool bouillant.
Mg + HCl alc. : rouge.
Fusion alcaline : ac. triméthylgallique.
PARTICULARITÉ : Pas de OH en 7 ; absence de coloration dans les solutions alcalines tamponnées.
Gomme Dikamali de *Gardenia lucida*.

*5, 7-dihydroxy, 3, 6, 8, 3', 4'-pentaméthoxyflavone* — **Erianthine** (*Erianthol*) — $C_{20}H_{20}O_9$ [11].

F. 154°. Prismes jaunes transparents.
Sol. alcool et chloroforme.
Fusion alcaline : ac. vératrique.
Dér. diacétylé, F. 163°.
Fleurs de *Blumea eriantha*.

*3, 5, 7, 8-tétraméthoxy 3', 4'-méthylènedioxyflavone* — **Méliternine** (*Méliternol*) — $C_{20}H_{18}O_8$ [12a].

F. 185-186°. Plaquettes incolores.
Insol. eau, un peu sol. alcool et acétone, sol. chloroforme, benzène et dioxane.
La solution dans $H_2SO_4$ conc. + 1 goutte d'une solution d'ac. gallique à 5 p. 100 dans l'alcool donne après 12 heures une coloration légèrement verte (test du groupe méthylène-dioxy) ; la même réaction avec le phloroglucinol donne une coloration rouge orangé ; $H_2SO_4$ conc. seul : coloration brun rougeâtre ; Mg + HCl : rouge violet intense. Donne un chlorhydrate et un sulfate orangés, déc. par eau. Précipités colorés dans HCl conc. par réactifs des alcaloïdes.
Par alcalis alcooliques : ac. pipéronylique.
Dans l'écorce de *Melicope ternata*.

*3, 6, 7, 8, 4'-pentaméthoxyflavone* — **Auranétine** (*Auranétol*) — $C_{20}H_{20}O_7$ [50a].

F. 139-140°.
Fusion alcaline : ac. anisique et cétone avec quatre groupes méthyle.
Ecorce des oranges Kamala.

Source : MNHN, Paris

1. Agarwal (R. R.). — *J. Indian Chem. Soc., 13*, 531-6 (1936).
2. Akai (S.) et Matsukawa (T.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 55*, 705-19 ; 719-27 (1935).
3. Akai (S.) et Nakazawa (K.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 55*, 788-99 (1935).
4. Allan (J.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 1926*, 2334.
5. Baker (W.), Nodzu (R.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 1929*, 74-84.
6. Balakrishna (K. J.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 25*, 449 (1947) ; *26*, 72, 234 (1947).
6a. Balakrishna (K. J.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 26*, 296 (1947).
6b. Balakrishna (K. J.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 27*, 91-103 (1948).
7. Blount (B. K ). — *J. Chem. Soc., 1933*, 1528-9.
8. Brass (K.) et Kranz (H.). — *Ber., 65*, 1867 (1937).
9. Bose (P. K). — *J. Indian Chem. Soc., 22*, 233-4 (1945).
10. Bose (P. K.) et Bose (J.). — *J. Indian Chem. Soc., 16*, 183-8 (1939).
11. Bose (P. K.) et Dutt (S.). — *J. Indian Chem. Soc., 17*, 45 (1940).
12. Bose (P. K.) et Nath (R.). — *J. Indian Chem. Soc., 15*, 139-48 (1938).
12a. Briggs (L. H.) et Locker (R. H.). — *J. Chem. Soc., 1949*, 2157-62 et 2162-64.
13. Casparis (P.). — *Pharm. Helv. Acta, 21*, 344 (1946).
14. Charaux (C.). — *C. R. Acad. Sci., 180*, 1419-21 (1925).
15. Charlesworth (E. H.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 1933*, 268-70.
16. Chavan (J. J.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 1933*, 368.
17. Desai (R. D.) et Ahmed (Z.). — *Proc. Nat. Inst. Sci. India, 5*, 261 (1933).
18. Dilthey (W.), Schrommer (W.), Thewalt (J.) et Henkels (S.). — *Z. Physiol. Chem., 245*, 171 (1937).
19. Douglas (C. D.), Howard (W. L.) et Wender (S. H.). — *J. Am. Chem. Soc., 71*, 2658 (1949).
20. Endres (G.), Huttel (R.) et Kaufmann (L.). — *Ann., 537*, 205-13 (1939).
21. Eshew (R.), Mac Pherson (G. W.), Guffins (E.) et Edwards (P. W.). — *U. S. Depart. Agr. Bur. Ind. Chem.*, A I.C., *114*, 15 p. (1946).
22. Fuchs (L.) et Iliev (V.). — *Scienta Pharm., 17*, 128-31 (1949).
23. Fukuda (M.). — *Bull. Chem. Soc. Japan, 3*, 53 (1928).
24. Gerngross (O.) et Hubner (H.). — *Ber., 60*, 2094 (1927).
25. Gulati (K. C.) et Venkataraman (K.). — *J. prakt. Chem., 137*, 294 (1933).
26. Guthrie (J. D.), O'Connor (R. T.), Stansbury (M. F.) et Savich (T. R.).— *J. Am. Chem. Soc., 66*, 1794-5 (1944).
27. Hattori (S.) et Hasegawa (M ). — *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 116-9 (1940).
28. Hattori (S.) et Hayashi (K.). — *Acta Phytochim. Japan, 5*, 213-18 (1931).
29. Hattori (S.), Hasegawa (M.) et Hayashi (K.). — *Acta Phytochim. Japan, 10*, 147-53 (1937).
30. Hayashi (K.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 53*, 1093-8 (1933).
31. Hayashi (K.) et Ouchi (K.). — *Acta Phytochim. Japan, 15*, 1-6 (1949).
31a. — — *Acta Phytochim. Japan, 15*, 49-52 (1949).
31b. — — *Misc. Repts. Research Inst. Nat. Resources*, n° *14*, 1-4 (1949).
32. Heyl (F. W.). — *J. Am. Chem. Soc., 41*, 1285 (1919).
33. Hirao (S.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japan, 2*, 921-4 (1935).
34. Horn (G.) et Gisvold (O.). — *J. Am. Pharm. Assoc., 34*, 78-81 (1945).
35. Hukuti (G.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 59*, 85 (1939).
36. Iris (R. C.) et Ramirey (C.). — *Rev. inst. salubridad enfermedad trop.* (Mex.), *8*, 273-5 (1947).
37. Jerzmanowska (Z.). — *Wiadomosci farm., 64*, 527-32 (1937).
38. Kalff (J.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 127*, 1971 (1925).
39. Karrer (W.) et Venkataraman (K.). — *Nature, 135*, 878 (1935).

Source : MNHN, Paris

40. KAWAGUTI (R.) et KIM (K. W.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 60,* 352-3 (1940).
40a. — *J. Pharm. Soc. Japan, 57,* 180 (1937).
41. KIMURA (Y.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 60,* 145 (1940).
42. KING (F. E.) et ACHESON (R. M.). — *J. Chem. Soc., 1950,* 168-70.
43. KOSTANECKI (V.), LAMPE (V.) et TRUILZI (S.). — *Ber., 39,* 92 (1906).
44. KRYNSKA (R. P.). — *Wiadomosci farm., 62,* 215-23 (1935).
45. MAHAL (H. S.). — *J. Ind. Chem. Soc., 15,* 87-8 (1938).
46. MASCRE (M.) et PARIS (R.). — *C. R. Acad. Sci., 204,* 1581-3 (1937).
47. MAUNTA (C.). — *Atti acad. Italia, 2,* 421-6 (1941).
48. MAYER (F.). — The chemistry of natural coloring matters. Am. Chem. Soc. Monograph n° 89, traduit par COOK (A. H.). New-York, 1943, 161-212. Reinhold Pub. Corp., Edit.
49. MITRA (C.), RAO (P. N.), BHATTACHARJI (S.) et SIDDIQUI (S.). — *J. Sci. Ind. Res., 6,* 19 (1947.
50. MURTI (V. V. S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 27,* 258-9 (1948).
50a. MURTI (V. V. S.), RANGASWAMI (S.) et SESHADRI (T. R.). *Proc. Indian Acad. Sci., 27,* 19-25 (1948).
51. NAGHSKI (J.), PORTER (W. L.) et COUCH (J. F.). *J. Am. Chem. Soc., 69,* 572-3 (1947).
52. NAKAMURA (H.), OTA (T.) et FUKUCHI (G.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 55,* 1332 (1935).)
52a. NAKAMURA (H.), OTA (T.) et FUKUCHI (G.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 56,* 68 (1936).
52b. NAKAMURA (H.), OTA (T.) et FUKUCHI (G.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 57,* 938-9 (1937).
53. NAKAMURA (H.) et HUKUTI (G.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 60,* 449 (1940).
54. NAKAMURA (H.), OTA (T.) et HUKUTI (G.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 55,* 800-6 (1935).
55. NAKAOKI (T.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 52,* 1089-93 (1932).
55a. — *J. Pharm. Soc. Japan, 55,* 173 (1935).
55b. — *J. Pharm. Soc. Japan, 58,* 197 (1938).
55c. — *J. Pharm. Soc. Japan, 60,* 502 (1940).
55d. — *J. Pharm. Soc. Japan, 63,* 444-8 (1943).
56. NEELAKANTAM (K.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 4,* 54-8 (1936).
56a. NEELAKANTAM (K.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 5,* 357-64 (1937).
57. NEELAKANTAM (K.), SESHADRI (T. R.) et RAO (R. H.). *Proc. Indian Acad. Sci., 1,* 887-90 (1935).
57a. NEELAKANTAM (K.), SESHADRI (T. R.) et RAO (R. H.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 2,* 490-6 (1935).
58. NEELAKANTAM (K.), RAO (R. H.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 1,* 887 (1935).
59. NEELAKANTAM (K.), RAO (P. S.) et SESHADRI (T. R.). *Proc. Indian Acad. Sci., 14,* 105 (1941).
59a. NEELAKANTAM (K.), RAO (P. S.) et SESHADRI (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 17,* 26-31 (1943).
60. NELSON (E. K.). — *J. Am. Chem. Soc., 56,* 1392 (1934).
61. OESH (J.) et PERKIN (A. G.). — *J. Chem. Soc., 1914,* 2350.
62. OHIRA (T.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japan, 9,* 337-42 (1933).
63. OHTA (T.). — *Z. Physiol. Chem., 263,* 221 (1940).
64. OKU (M.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japan, 10,* 1029-38 (1934).
65. OUCHI (K.). — *Misc. Rept. Research Inst. Nat. Resources,* n° *11,* 30-44 (1948).
66. OYAMADA (T.). — *Ann., 538,* 44 (1939).
67. PETRIE (J. M.). — *Biochem. J., 18,* 957 (1924).
68. PRICE (J. R.), ROBINSON (G. M.) et ROBINSON (R.). — *J. Chem. Soc., 1938,* 281-2.

Source : MNHN, Paris

69. Rabaté (J.) et Dussy (J.). — *C. R. Acad. Sci., 202,* 1117 (1936).
69a. — — *Bull. Soc. Chim. biol., 20,* 458 et 66-70 (1938).
70. Rajagopalan (S.), Rangaswami (S.), Rao (K. V.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 23,* 60-6 (1946).
71. Rao (K. V.) et Seshadri (T. R.). — *J. Chem. Soc., 1947,* 122-24.
71a. Rao (K. V.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 22,* 383-8 (1945).
71b. Rao (K. V.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 25,* 397-403 (1947).
72. Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 9,* 365-9 (1939).
72a. Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 14,* 265-8 (1941).
72b. Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 14,* 289-96 (1941).
72c. Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 14,* 643-7 (1941).
72d. Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 15,* 148-53 (1942).
72e. Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 17,* 119-41 (1943).
73. Rao (P. S.) et Reddy (P. P.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 12,* 372-4 (1940).
74. Rao (R. P.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 27,* 209-16 (1948).
75. Rao (R. P.), Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). *Proc. Indian Acad. Sci., 19,* 88-92 (1944).
76. Redemann (C. T.), Wittwer (S. H.), Ball (C. D.) et Sell (H. M.). — *Arch. Biochem., 25,* 2779 (1950).
77. Robinson (R.) et Goldworthy (L.). — *J. Chem. Soc., 1937,* 46.
78. Robinson (R.) et Venkataraman (K.). — *J. Chem. Soc., 1929,* 61.
79. Rodwell (C. N.). — *Nature, 165,* 733 (1950).
80. Rogerson (H.). — *J. Chem. Soc., 1910,* 1004-6.
81. Row (R. L.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 22,* 215-24 (1945).
81a. Row (R. L.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 23,* 140-6 (1946).
82. Sando (C. E.). — *J. Biol. Chem., 117,* 45-6 (1937).
83. Schindler (O.). — *Helv. Chim. Acta, 28,* 1157-9 (1943).
84. Seshadri (T. R.) et Venkateswarlu (V.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 23,* 209-12 (1946).
84a. Seshadri (T. R.) et Venkateswarlu (V.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 23,* 296-304 (1946).
84b. Seshadri (T. R.) et Venkateswarlu (V.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 24,* 349-51 (1946).
85. Seshadri (T. R.) et Viswanadham (M.). — *Current Sci. India, 16,* 343 (1947).
86. Shimokoriyama (M.). — *Acta Phytochim. Japan, 15,* 63-7 (1949).
87. Shvartsman (A. G.). — *J. Gen. Chem.* (USSR) *11,* n° 5-6, 467-70 (1941).
88. Steinegger (E.) et Casparis (P.).— *Pharm. Acta Helv., 20,* 154-73 (1945).
89. Tappi (G.) et Karrer (P.). — *Helv. Chim. Acta, 32,* 322-3 (1949).
90. Tasaki (T.). — *Acta Phytochim. Japan, 2,* 129-137 (1925).
90a. — *Acta Phytochim. Japan, 2,* 119-28 (1925).
91. Tominaga (T.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 69,* 41-3 (1949).
92. Tsukamoto (R.), Tominaga (T.) et Takahashi (J.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 69,* 40 (1949).
93. Tutin (F.). — *J. Chem. Soc., 103,* 2006 (1913).
94. Zemplen (G.). — *Math. Naturw. Anz. ungar. Akad. Wiss., 60,* 80-3 (1941).

Source : MNHN, Paris

## FLAVONES ET FLAVONOLS DONT LES FORMULES NE SONT PAS EXACTEMENT ÉTABLIES.

**Schwenkiol** : *Hydroxydiméthoxyflavone* ? $C_{22}H_{20}O_8$ [26a].

F. 246°. Cristaux jaune pâle.
$FeCl_3$ : brun verdâtre.

HÉTÉROSIDE : *SCHWENKIOSIDE* $C_{34}H_{36}O_{16}$, F. 163-5°.
Hydrolyse : schwenkiol, glucose.
Dans *Schwoenkia americana*.

**Ginkgétine** : $C_{32}H_{22}O_{10}$ [1 - 2 - 3 - 21].

Ressemble à la 5-8-dihydroxy, 4'-méthoxyflavone, mais structure plus complexe : quatre groupes OH, deux groupes MeO, deux groupes CO.

F. 297°. Aiguilles jaune blanchâtre.
$FeCl_3$ : brun pourpre ; Mg + HCl conc. : rouge orangé ; $H_2SO_4$ conc. : jaune.
Insol. bicarbonates alcalins, sol. carbonates, puis précipite.
Dér. tétraacétylé, F. 258° ; éther diméthylique, F. 282°.
Feuilles de l'arbre *Ginkgo*.

**Centauréidol** : *Triméthoxyflavone* ? [10].

F. 203°. Aiguilles jaunes.
$FeCl_3$ : brun.

HÉTÉROSIDE : *CENTAURÉOSINE* (Centauréoside).
Hydrolyse : centauréidol, glucose.
Dans les racines de *Centaurea Jacea*.

**Aphloïol** : *Tétrahydroxyflavone* $C_{15}H_{10}O_6$, 2 $OH_2$ [23].

F. 328°. Aiguilles jaune clair.
Dér. tétraacétylé, F. 178-180°.
Feuilles d'*Aphloïa madagascariensis*.

**Swartziol** : *Tétrahydroxyflavone* ? $C_{15}H_{10}O_6$ [6].

F. 280-1°. Aiguilles jaune citron.
Propriétés analogues à celles du kaempférol, mais dans la fusion alcaline, on obtient un acide phénolique différent (F. 196°).

HÉTÉROSIDE : *SWARTZIA-FLAVONOSIDE*, rhamnoglucoside.
Hydrolyse : un glucose, deux rhamnoses, swartziol.
Dans *Swartzia madagascariensis* Desv. ou Samagoura, légume africain.

Source : MNHN, Paris

**Acrammérine** : *3', 4', 5, 5', 7-pentahydroxy, 8-méthoxyflavone* ? $C_{16}H_{12}O_8$ [15].

F. 335-40°. Plaques brunes.
Fusion alcaline : ac. acétique, pyrogallol, ac. gallique.
Pentaacétate, F. 231-2° ; hexaméthyléther, F. 254-6°.
Cosses de *Gleditschia triacanthos*.

**Sabdarétine** : Constitution non connue [28].

Hétéroside : *SABDARITRINE*.
Dans les fleurs d'*Hibiscus Sabdariffa*.

**Flavone de *Polystictus sanguineus*** [22].

Sol. chloroforme et éther de pétrole.

**Flavone d'*Abrus praecatorius*** [33].

Dérivée de la 4', 5, 6, 7-tétrahydroxyflavone.
Un groupe OH en outre de celui en 4', plusieurs groupes MeO.

Hétéroside : un groupe hexose.
Dans les graines d'*Abrus praecatorius*.

**Flavone du *Robinia*** : $C_{15}H_{10}O_7$ [29].

F. 216°. Aiguilles.
$FeCl_3$ : violet.
Fusion alcaline : acide résorcylique.

Hétéroside : *ROBINIAFLAVONOSIDE*, F. 270-80° (déc.).
Dans le bois de *Robinia pseudacacia*.

**Fukugétol** : $C_{24}H_{16}O_9$ [25 - 30].

F. 288-90°. Cristaux jaunes.
Dans l'écorce de *Garcinia spicata* et *G. ovalifolia*.

**Ulexogénol** [9].

Sous forme d'hétéroside dans les fleurs d'*Ulex europaeus*.

**Cytromycétol** : $C_{14}H_{20}O_7$, 2 groupes OH [27]

Dans les cultures de *Cytromyces*.

**Flavone d'*Oxalis cernua*** [14].

Aiguilles jaune pâle.

**Méliternatine** : *3, 5-diméthoxy, (6-7, 3'-4'-bisméthylènedioxy) flavone* ? [11].

Seule flavone ayant 2 groupes méthylènedioxy.



Source : MNHN, Paris

**Ternatine** : *3, 5, 7, 8-tétraméthoxy, 3'-4'-méthylènedioxyflavone* ? [11].

**Wharangine** : un groupe méthylènedioxy ? [11].

Tous trois dans l'écorce de *Melicope ternata*.

**Gossyfulvine** : *Dianilinogossypol* $C_{34}H_{34}N_2O_4$ [7].

Avec le gossypol dans la graine de coton.

**Aurantine** : $C_{21}H_{22}O_8$, $OH_2$. Six groupes OMe ; type de la tangérétine [24].

F. 125-6°. Aiguilles jaune pâle.
Ecorces sèches de divers *Citrus* indiens.

**Nimbicétine** (*Nimbicétol*) : $C_{15}H_{10}O_6$, 0,5 $OH_2$ [19].

F. 272°. Aiguilles jaune clair.
Alcalis : color. brun verdâtre ; $H_2SO_4$ : sol. jaune vif fluorescant en vert ; Mg + HCl : rose vif.

HÉTÉROSIDE : *NIMBOSTERINE*, glucoside.
Dans les boutons de *Melia* (*Azadirachta*) *florida*.

**Salinigroflavonol** ? [26].

F. 208-9°. Cristaux jaunes.
Fusion alcaline : ac. protocatéchique.

HÉTÉROSIDE : *SALINIGROFLAVONOLOSIDE*, F. 292°. $[\alpha]_D = -9°$ (pyridine).
Hydrolyse : salinigroflavonol, glucose, rhamnose.
Dans *Salix nigricans*.

**Buddléoflavonol** : *5, 7-dihydroxy, 4'-méthoxy, 3-acétylflavone* ? $C_{12}H_{14}O_6$ [34].

F. 265-6°. Aiguilles jaune clair.
Sol. acétone et ac. acétique à chaud.
$FeCl_3$ : vert brun.
Fusion alcaline : phloroglucinol, acétone, ac. anisique.

HÉTÉROSIDE : *BUDDLÉOFLAVONOLOSIDE* $C_{30}H_{34}O_{15}$, F. 274-6°.
Hydrolyse : buddléoflavonol, glucose, rhamnose.
Dans les feuilles et les fleurs de *Buddleia variabilis*.

**Flavonol de *Larrea divaricata*** : ?, *5-dihydroxy*, ?-*triméthoxyflavonol* [17].

F. 230-2°. Pigment orange.

**Diméthyléther de la morine** : $C_{15}H_8O_8$, groupes $OCH_3$ en 3, 7, 2', 4' ? [17].

F. 217-8°. Pigment jaune.
Dans *Larrea divaricata*.

Source : MNHN, Paris

**Taliflavonol** : *Tétrahydroxyflavonol* ? $C_{16}H_{12}O_8$ [13].

F. 320-30°. Cristaux jaune or.
Sol. alcool à 95°, méthanol, très peu sol. éther et eau bouillante, insol. eau froide.
$FeCl_3$ : brun vert ; Mg + HCl : rose foncé ; NaOH conc. : rouge ; test de Wilson : jaune verdâtre légèrement fluorescent.

Hétéroside : *TALIFLAVONOLOSIDE* $C_{22}H_{22}O_{12}$, F. 195°, rhamnoside.
Dans les feuilles d'*Erythrophleum guineense* (Tali).

**Flavonols A et B d'*Arbutus unedo*** [31].

F. A : 320° ; B : 348°. Les deux en cristaux jaunes.
Mg + HCl : coloration rouge, plus intense pour B ; $FeCl_3$ : bleu ; $NO_3H$ conc. : bleu ; amalgame de sodium : bleu ; KOH N/100 méthylalcoolique : A : vert émeraude, B : vert foncé puis bleu.

Hétéroside : Rhamnoglucoside.
Hydrolyse : flavonol, glucose, deux rhamnoses.
Dans les feuilles et les rameaux d'*Arbutus Unedo*.

**Equisporol** : Probablement homologue supérieur d'un pentahydroxyflavonol (myricétol, gossypétol, quercétagétol) $C_{17}H_{12}O_9$ [32].

F. 319-20°. Prismes allongés jaune pâle.
Très sol. alcool méthylique, assez sol. éther, insol. eau.
KOH diluée : rose ubré et avec excès, bleu foncé puis vert.

Hétérosides : *EQUISPOROSIDE* $C_{29}H_{32}O_{17}$, 1 $OH_2$, F. 216° (bloc), glucoside [32].
Hydrolyse : équisporol, glucose.
Dans les spores d'*Equisetum maximum*.
*EQUISPORONOSIDE* [32], F. 293°. Cristaux jaunes, $[\alpha]_D = -148°$ (alcool).
Presque insol. eau bouillante, sol. alcool.
Dér. acétylé, F. 237°.
Hydrolyse : équisporouol + glucose ?
Dans les spores d'*Equisetum maximum*.

**Flavonol du *Tamarix*** : $C_{16}H_{12}O_7$ [25].

Aiguilles jaunes.
Dér. acétylé, F. 169-171°.
*Tamarix africana* et *gallica*.

***

1. Baker (W.) et Flemons (G. F.). — *J. Chem. Soc., 1948*, 2138.
2. Baker (W.) et Simmonds (W. H. C.). — *J. Chem. Soc., 1940*, 1370-4.
3. Baker (W.), Flemons (G. F.) et Winter (R.). — *J. Chem. Soc., 1949*, 1560-2.
4. Balakrishna (K. J.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 25*, 449-52 (1947).

Source : MNHN, Paris

5. Balakrishna (K. J.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, *26*, 72-6, 214-20, 234-6 (1947).
6. Beauquesne (L.). — *Ann. Pharm. Franc.*, *5*, 470-83 (1947).
7. Boatner (C. H.), O'Connor (R. T.), Curet (M. C.) et Sannels (C. S.). *J. Am. Chem. Soc.*, *69*, 1270-3 (1947).
8. Bose (P. K.) et Bose (J.). — *J. Indian Chem. Soc.*, *16*, 183-8 (1939).
9. Bridel (M.) et Beguin (C.). — *Bull. Soc. Chim. biol.*, *8*, 895 (1926).
10. Bridel (M.) et Charaux (C.). — *J. Pharm. Chim.*, 27. 409 et *28*, 5 (1923).
11. Briggs (L. H.) et Locker (R. H.). — *J. Chem. Soc.*, *1949*, 2157-61, *1951*, 3131.
12. Chapman (E.), Perkin (A. G.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc.*, *1927*, 3015.
13. Dussy (J.) et Sannié (C.). — *C. R. Acad. Sci.*, *225*, 693 (1947).
14. Fourment (P.) et Roques (H.). — *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord* (mai 1938).
15. Gakhokidze (A. M.) et Kutidze (N. D.). — *J. Applied Chem.* (USSR), *20*, 899 (1947).
16. Geissman (T. A.) et Heaton (C. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, *65*, 677 (1943) ; *66*, 486 (1944).
17. Horn (G. M.) et Gisvold (O.). — *J. Am. Pharm. Assoc.*, *34*, 78-81 (1948).
18. Marini Bettolo (G. B.). — *Ricerca sci.*, *18*, 627-8 (1948).
19. Mitra (C.), Rao (N. P.), Bhattacharji (S.) et Siddiqui (S.). — *J. Sci. Ind. Research India*, *6*, 19-24 (1947).
20. Murti (V. V. S.), Rangaswami (S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, *28*, 19 (1948).
21. Nakazawa (K.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, *61*, 228-9 (1941).
22. Nirinal (I.), Sen (K.) et Banerjea (P. R.). — *J. Ind. Chem. Soc., Ind. et News Ed.*, *10*, 53 (1947).
23. Paris (R.). — *Bull. Sci. Pharmacol.*, *49*, 146-50 (1942).
24. Patnayak (K.), Rangaswami (S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, *15*, 10-15 (1942).
25. Perkin (A. G.) et Phipps (S.). — *J. Chem. Soc.*, *85*, 56 (1904).
26. Rabaté (J.). — *Bull. Soc. Chim. biol.*, *17*, 319-27 (1935).
26a. — — *J. Pharm. Chim.*, *1*, 234-40 (1940).
27. Raistrick (H.). — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, *120*, 1 (1936).
28. Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, *16*, 323-7 (1942).
29. Schmid (L.) et Pietsch (K.). — *Monatsh.*, *57*, 305 (1930).
30. Shinoda (J.). — *J. Pharm. Soc. Japan*, *52*, 167 (1932).
31. Sosa (A.). — *C. R. Acad. Sci.*, *224*, 165-6 (1947) ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, *32*, 354 (1950).
32. Sosa (A.) et Sosa-Bourdouil (C.). — *C. R. Acad. Sci.*, *222*, 1125 (1946) ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, *31*, 57-69 (1949).
33. Yokoo (A.). — *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, *13*, 43-8 (1948).
34. Yu (H.). — *Bull. Soc. Chim. biol.*, *15*, 482 (1933).

Source : MNHN, Paris

## ISOFLAVONES.

*7, 4'-dihydroxyisoflavone* — **Daidzéine** (*Daidzéol*) — $C_{15}H_{10}O_4$ [7 - 15].

F. 320-3°. Prismes jaune pâle.
$FeCl_3$ : violet.
Fusion alcaline : ac. formique, 2, 4-dihydroxyphényl 4'-hydroxybenzylcétone.
Dér. diacétylé : F. 187°.

HÉTÉROSIDE : *DAIDZINE* (Daidzoside) $C_{21}H_{20}O_9$, $OH_2$, 7-glucoside, F. 234-6° ; $[\alpha]_D = -36°4$ (KOH).
Hydrolyse : daidzéine, glucose.
Dans les fruits du *Soja hispida.*

*7-hydroxy, 4'-méthoxyisoflavone* — **Formononétine** (*Formononétol*) - $C_{16}H_{12}O_4$ [17].

F. 257° ; 265°. Fils ou bâtonnets en spirale ; petits prismes de l'alcool.
Sol. alcool, à peu près insol. eau et éther.
Fusion alcaline : ac. β-résorcylique.
Par alcalis : 2,4-dihydroxyphényl 4'-méthoxybenzylcétone.
Dér. acétylé : F. 164-5°.

HÉTÉROSIDE : *ONONINE* (Ononoside), 7-glucoside.
Hydrolyse : formononétine, glucose.
Dans *Ononis spinosa.*

*5, 7, 4'-trihydroxyisoflavone* — **Génistéine** (*Génistéol*) — $C_{15}H_{10}O_5$ [5 - 15].

F. 290-1° ; 296-8°. Prismes jaune pâle ou aiguilles incolores.
Sol. alcalis et HCl conc. en donnant des solutions jaune foncé et jaune citron respectivement.
$FeCl_3$ : rouge violet puis vert brun.
Dér. triacétylé, F. 205-6° ; tribenzoylé, F. 239°.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. p.hydroxyphénylacétique.

HÉTÉROSIDES : *GÉNISTINE* (Génistoside) $C_{21}H_{20}O_{10}$, F. 254-6° ; glucoside en 7.
Hydrolyse : génistéine, glucose.
Dans *Genista tinctoria, Soja hispida.*
*SOPHOBICOSIDE* $C_{21}H_{20}O_{10}$, F. 297° ; glucoside en 4'.
Hydrolyse : génistéine, glucose.
Dans les fruits de *Sophora japonica.*
*SOPHORABIOSIDE* $C_{27}H_{30}O_{15}$, 3 $OH_2$, F. 245-8° ; rhamnoglucoside [19].

Source : MNHN, Paris

Hydrolyse : génistéine, sophorabiose ou rutinose (rhamnose + glucose).
Dans *Sophora japonica*.

*5, 7, 2'-trihydroxyisoflavone* **Isogénistéine** (*Isogénistéol*) $C_{15}H_{10}O_5$ [10].

F. 302°.

HÉTÉROSIDE : *ISOGÉNISTINE* (Isogénistoside) $C_{21}H_{20}O_{10}$, F. 265°.
Hydrolyse : isogénistéine, glucose.
Dans le *Soja hispida*.

*5, 4'-dihydroxy, 7-méthoxyisoflavone* — **Prunétine** (*Prunétol*) $C_{16}H_{12}O_5$ [2 - 13].

F. 242°. Aiguilles incolores.
Difficilement sol. solvants organiques.
$FeCl_3$ : rouge brun.
Dér. acétylé, F. 224-6° ; benzoylé, F. 215°.

HÉTÉROSIDE : *PRUNITRINE* (Prunétoside) $C_{22}H_{14}O_{11}$, 4 $OH_2$.
Hydrolyse : prunétine, glucose.
Dans *Prunus emarginata* et *avium* (genre de cerisier sauvage).

*4', 7-dihydroxy, 5-méthoxyisoflavone* — **Prunusétine** (*Prunusétol*) — $C_{16}H_{12}O_5$ [4].

F. 237-8°.
Dér. diacétylé, F. 220-2°.
Déméthylée par HI donne génistéine.
Ecorce de *Prunus Puddum* Roxb.

*5, 4'-dihydroxy, 8-méthylisoflavone* — **Tatoïne** (*Tatoïol*) [10].
F. 318°. Aiguilles incolores.
Dér. diacétylé, F. 185°.
Dans *Soja hispida*.

*7-hydroxy, 3'-4'-méthylènedioxyisoflavone* — **Pseudobaptigénine** (*Pseudobaptigénol*) — $C_{16}H_{10}O_5$ [2b].

F. 298-9°. Cristaux incolores.
A peine sol. dans la plupart des solvants, un peu sol. ac. acétique cryst. et nitrobenzène à chaud.
Fusion alcaline : ac. formique, 2, 4-dihydroxyphényl 3'-4'-méthylènedioxy benzylcétone.

HÉTÉROSIDE : *PSEUDOBAPTISINE* (Pseudobaptisoside) $C_{28}H_{30}O_{14}$, F. 249-51°, $[\alpha]_D = -101°$ (méthanol), 7-rhamnoglucoside.
Hydrolyse : pseudobaptigénine, rhamnose, glucose.
Dans les racines de *Baptisia tinctoria*.

*5, 7, 3', 4'-tétrahydroxyisoflavone* — **Orobol** — $C_{15}H_{10}O_6$ (Norsantal) [5a - 11].

F. 270-5°. Aiguilles jaune pâle.

Source : MNHN, Paris

$FeCl_3$ : vert puis brun pourpre ; $H_2SO_4$ : jaune vert devenant rouge sang par $NO_3H$ conc. ; $NO_3H$ : brun rouge devenant jaune.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. α-homoprotocatéchique.

Hétéroside : *OROBOSIDE* $C_{21}H_{20}O_{11}$, F. 220-1° ; glucoside.
Hydrolyse : orobol, glucose.
Dans *Orobus tuberosus* et dans le bois de Santal (*Pterocarpus santalinus*).

*5, 3', 4'-trihydroxy, 7-méthoxyisoflavone* — **Santal** — [11].

Dans le bois de Santal avec le précédent.

*5, 7, 2'-trihydroxy, 8-méthylisoflavone* — **8-Méthylisogénistéine** (*8-Méthylisogénistéol*) — $C_{16}H_{12}O_5$ [10].

F. 255° : 301-2°. Aiguilles jaunâtres.

Hétéroside : *MÉTHYLISOGÉNISTINE* (Méthylisogénistoside) $C_{22}H_{22}O_{10}$, F. 255° ; glucoside.
Dans le *Soja*.

*5, 7, 4'-trihydroxy, 8-méthylisoflavone* — **8-Méthylgénistéine** (*8-Méthylgénistéol*) — $C_{16}H_{12}O_5$ [10].

F. 298°. Aiguilles jaune pâle.
Dér. triacétylé, F. 184°.
*Soja hispida*.

*5, 7, 4'-trihydroxy, 6-méthoxyisoflavone* — **Tectorigénine** (*Tectorigénol*) — $C_{16}H_{12}O_6$ [10 - 13a].

F. 227°. Feuillets jaune pâle.
$FeCl_3$ : vert bleu.
Fusion alcaline : ac. formique, ac. p.hydroxyphénylacétique, irétol.
Dér. triacétylé, F. 187° ; tribenzoylé, F. 238°.

Hétéroside : *TECTORIDINE* (Tectoridoside) $C_{22}H_{22}O_{11}$ ou *SHÉKANINE*, F. 257° ; 7-glucoside [8].
Hydrolyse : tectorigénine, glucose.
Dans les rhizomes de *Belamcanda chinensis* et *Iris tectorum*.
Dans *Pardanthus chinensis*.

*5, 6, 7, 3', 4', 5'-hexahydroxyisoflavone* — **Irigénine II** (*Irigénol II*) — $C_{15}H_{10}O_8$ [2].

F. 331°. Aiguilles jaune pâle + 1 $OH_2$ (AcOH aq.).
A peine sol. eau, alcool, ac. acétique, benzène et acétate d'éthyle.
$FeCl_3$ : vert olive.
Dér. hexaacétylé, F. 237-8°.

*5, 7, 3'-trihydroxy, 6, 4', 5'-triméthoxyisoflavone* — **Irigénine I** (*Irigénol I*) — $C_{18}H_{16}O_8$ [2].

F. 185°. Aiguilles jaune pâle ou plaquettes.

Source : MNHN, Paris

Sol. acétate d'éthyle, alcool et chloroforme chauds, à peine sol. eau, insol. éther et ligroïne.
$FeCl_3$ : rouge violet.
Lessive alcaline : ac. formique, irétol, ac. iridique.
Dér. diacétylé, F. 169° ; triacétylé, F. 127-8°.

HÉTÉROSIDE : *IRIDINE* (Iridoside) $C_{24}H_{26}O_{13}$, F. 208° ; 7-glucoside [12].
Dans les rhizomes d'*Iris florentina, germanica* et *pallida*.

*5, 7-dihydroxy, 4'-méthoxyisoflavone* — **Biochanine A** (*Biochanol A*) — $C_{16}H_{12}O_5$ [3 - 14].

F. 212°. Courts bâtonnets courbes jaune pâle.
Sol. acétone et alcool, moins sol. chloroforme, acétate d'éthyle et éther, insol. éther de pétrole.
$FeCl_3$ : violet ; alcalis dilués : color. jaune ; $H_2SO_4$ : jaune aussi ; $NO_3H$ conc. : solutions rouges.
Dér. acétylé, F. 190°.
Déméthylée, donne la génistéine.
Hydrolyse : deux cétones cristallisées, dont la plus soluble est la Biochanétine A et la moins soluble est la phloroacétophénone.
La constitution de la Biochanétine A n'est pas encore élucidée.
La Biochianine A est *la seule isoflavone non glucidique* extraite d'une plante.
Dans les germes de la graine de *Chana*.

Source : MNHN, Paris

## ISOFLAVONES DONT LA FORMULE N'EST PAS EXACTEMENT ÉTABLIE.

**Isoshehkangénine.** *2, 4', 5 (ou 7)-trihydroxy 5 (ou 7)-méthoxyisoflavone* $C_{16}H_{12}O_6$ [6].

F. 288°.
Par alcalis à 10 p. 100 : 3, 5-dihydroxyanisol + ac. p.hydroxyphénylacétique.
Dér. triacétylé, F. 185° ; dér. diméthylé, F. 157°.

HÉTÉROSIDE : *ISOSHEHKANINE* $C_{22}H_{22}O_{11}$ (Isoshekanoside), F. 253° ; glucoside.
Dans l'*Iris watti*.

**Belamcangénol** : *Pentahydroxyméthoxyisoflavone* [16].

F. 227°.
Dér. acétylé : F. 184-5°.

HÉTÉROSIDE : *BELAMCANDOSIDE*, F. 300°, glucoside.
Dans *Belamcanda chinensis*.

**Isoosajine** : contient 1 OH [18 - 18a].

**Osajine** : dérivé complexe de la 5, 4-dihydroxyisoflavone $C_{25}H_{24}O_5$ [18 - 18a].

F. 189°. Cristaux jaune citron.
Sol. chloroforme, éther, acétone, pyridine, assez sol. benzène et tétrachlorure de carbone chaud, insol. eau.
$FeCl_3$ : vert foncé puis violet par l'ammoniaque.
Fruit de *Maclura pomifera* Raf. (osage-orange).

**Pomiférine** : dérivé complexe de la 5, 3', 4'-trihydroxyisoflavone $C_{25}H_{24}O_6$ [18 - 18a].

F. 200-5°. Cristaux jaunes.
Dér. triacétylé, F. 154°.
Fruit de *Maclura pomifera* Raf. (Osage Orange).

**Cyanomaclurine** : Dérivé isoflavonique complexe, $C_{15}H_{12}O_6$ [18 - 18a].

F. 290°. Prismes.
Sol. alcool, ac. acétique, acétate d'éthyle, à peine sol. eau.
En solution alcaline chauffée, donne une couleur bleue caractéristique.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. β-résorcylique.
Dér. tétraacétylé, F. 136-8° ; tétrabenzoylé, F. 171-3°.
*Artocarpus integrifolia*.

Source : MNHN, Paris

**Biochanine B** : Probablement une isoflavone, $C_{15}H_{12}O_4$, 1 seul groupe $OCH_3$ [14].

F. 205°. Prismes incolores.
Sol. chloroforme, éther, insol. éther de pétrole.
Graines de *Chana* en germination (dans les germes).

**Biochanine C** : Structure non fixée, $C_{16}H_{13}O_4N_3$ [14].

F. 310°. Gros prismes incolores.
Sol. eau, peu sol. alcool dilué et acétone, insol. alcool absolu, éther et éther de pétrole.
Dans les germes des graines de *Chana*.

*
**


1. Appel (H.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 1935*, 752.
2. Baker (W.). — *J. Chem. Soc., 1928*, 1022, 1025.
2a. Baker (W.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 1929*, 152.
2b. Baker (W.), Robinson (R.) et Simpson (N. M.). — *J. Chem. Soc., 1937*, 805.
3. Bose (J. L.) et Siddiqui (S.). — *J. Sci. and Ind. Research* (India), *9*, 25-6 (1950).
4. Chakravarti (D.) et Bhar (C.). — *J. Indian Chem. Soc., 22*, 301-4 (1945).
5. Charaux (C.) et Rabaté (J.). — *J. Pharm. Chim., 22*, 32-3 (1935).
5a. — — *Bull. Soc. Chim. biol., 21*, 1330 (1939).
6. Chi (J. J.), Hsu (S. T.), Hu (M.) et Wang (S.). — *J. Chinese Chem. Soc., 15*, 26-30 (1947).
7. Mahal (H. S.), Rai (H. S.) et Venkataraman (K.). *J. Chem. Soc., 1934*, 1770.
8. Mannich (C.), Shumann (P.) et Lin (W. H.). — *Arch. Pharm., 275*, 317-28 (1937).
9. Mitter (P. C.) et Saha (S. K.). — *J. Indian Chem. Soc., 11*, 257-64 (1934).
10. Okano (K.) et Beppu (I.). — *J. Agric. Chem. Soc. Japan, 15*, 645-52 (1939).
11. Robertson (A.), Suckling (C. W.) et Whelley (W. B.). — *J. Chem. Soc., 1949*, 1571-8.
12. Shinoda (J.) et Sato (S.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 52*, 821-2 (1932).
13. Shriner (R. L.) et Hull (L. J.). — *J. Org. Chem., 10*, 288-91 (1945).
13a. Shriner (R. L.), Matson (E. J.) et Damshioder (R. E.). — *J. Am. Chem. Soc., 61*, 2322 (1939).
14. Siddiqui (S.). — *J. Sci Ind. Research India, 4*, 68-70 (1945).
15. Walz (E.). — *Ann., 489*, 118 (1931).
16. Wang (S.) et Hu (M.). — *J. Chem. Soc., 1944*, 307.
17. Wessely (F.) et Lechner (F.). — *Monatsh., 57*, 395 (1931).
18. Wolfrom (M. L.) et Gregory (A. S.). — *J. Am. Chem. Soc., 62*, 651-2 (1940).
18a. Wolfrom (M. L.), Johnson (G. F.), Harris (W. D.) et Wildi (B. S.). — *J. Am. Chem. Soc., 65*, 1434-5 (1943)
19. Zemplen (G.) et Bognar (R.). — *Ber., 75*, 482 (1928).


Source : MNHN, Paris

## FLAVANONES.

*7, 4'-dihydroxyflavanone* — **Liquiritigénine** (*Liquiritigénol*) — $C_{15}H_{12}O_4$ [33].

F. 207° ; 217°. Aiguilles incolores.
Mg + HCl : violet rouge ; $FeCl_3$ : néant.
Fusion alcaline : résacétophénone, ac. p.hydroxybenzoïque.

HÉTÉROSIDE : *LIQUIRITINE* (Liquiritoside) $C_{21}H_{22}O_9$, $OH_2$, F. 212° ; 4'-glucoside.
Hydrolyse : liquiritigénine, glucose.
Dans *Glycyrrhiza glabra* Linn., var. *glandulifera*.

*5, 7, 4'-trihydroxyflavanone* — **Naringénine** (*Naringénol*) — $C_{15}H_{12}O_5$ [1 - 2 - 3a - 13 - 28].

F. 248°. Aiguilles ou paillettes incolores.
Sol. alcool, éther, chloroforme, benzène, insol. eau.
Mg + HCl : rouge violet ; $FeCl_3$ : brun rougeâtre ; $H_2SO_4$ conc. : solution jaune virant au rouge.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. p.coumarique.
Dér. triacétylé, F. 53-55°.

HÉTÉROSIDES : *NARINGINE* (Naringoside) $C_{27}H_{32}O_{14}$, 2 ou 8 $OH_2$, F. 82° ; 7-rhamnoglucoside.
Hydrolyse : naringénine, rhamnose, glucose.
Dans les fruits de *Citrus decumana*, du Bigaradier, dans *Citrus paradisi*, dans les déchets du Grape-Fruit, dans les fleurs et l'écorce des fruits de *Citrus grandis*, var. *buntan*, dans le Kijitsu.
*SALIPURPOSIDE* $C_{21}O_{22}O_{10}$, F. 227°. $[\alpha]_D = -111°$ (alcool) ; 5-glucoside [5a - 38].
Hydrolyse : naringénine, glucose.
*ISOSALIPURPOSIDE*, F. 175°, $[\alpha]_D = -20°$ (alcool) [5a - 38]. 2-glucoside de la forme chalcone de la naringénine.
Les deux dans *Salix purpurea*.

*5, 7-dihydroxy, 2-méthylflavanone* — **Strobopinine** (*Strobopinol*) — $C_{16}H_{14}O_4$ [22].

Dans *Pinus Strobus*.

*7, 3', 4'-trihydroxyflavanone* — **Butine** (*Buléol*) — $C_{15}H_{12}O_5$ [18 - 19].

F. 224-6°. Aiguilles incolores.
Sol. alcool, éther, ac. acétique, à peine sol. eau chaude, insol. benzène.
KOH : solution jaune orangé ; acétate de Pb : ppté jaune clair.

Source : MNHN, Paris

Fusion alcaline : résorcinol, ac. protocatéchique.
Dér. triacétylé, F. 123-125° ; dér. tribenzoylé, F. 155-7°.

HÉTÉROSIDE : *BUTRINE* (Butoside) $C_{27}H_{32}O_{15}$, 2 $OH_2$, Diglucoside en 3' et 7, F. 193-5°. Aiguilles soyeuses. $\alpha_D$ 82° (pyridine) [29].
Hydrolyse : butine, deux glucoses.
Dans *Butea frondosa* et *B. superba*.

*5, 4'-dihydroxy, 7-méthoxyflavanone* — **Sakuranétine** (*Sakuranétol*) — ou Méthyl-7-naringénine $C_{16}H_{14}O_5$ [1 - 3 - 3a - 4].

F. 150°. Aiguilles incolores.
Sol. alcool, éther, chloroforme, benzène, acétate d'éthyle, un peu sol. eau bouillante, insol. eau froide.
Mg + HCl : rouge pourpre ; $NO_3H$ fumant : bleu indigo foncé puis violet ; alcalis : sol. jaune foncé ; $FeCl_3$ : jaune.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. acétique, ac. p.hydroxybenzoïque.
Dér. diacétylé, F. 97°.
Ecorce de *Prunus Puddum*.

HÉTÉROSIDE : *SAKURANINE* (Sakuranoside) $C_{22}H_{24}O_{10}$, F. 212° ; 5-glucoside. $[\alpha]_D = -106°$ (acétate de méthyle).
Hydrolyse : sakuranétine, glucose.
Dans *Prunus yeddoensis* Matsumura et *P. serrulata*.

*5, 7-dihydroxy, 4'-méthoxyflavanone* — **Isosakuranétine** ou *Kikokunétol* (*Isosakuranétol*) — $C_{16}H_{14}O_5$ [12].

F. 193-4° ; 194-5°. Aiguilles incolores.
$FeCl_3$ : brun à pourpre ; $H_2SO_4$ : bleu.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. anisique.
Dér. acétylé, F. 114-15° ; dér. benzoylé, F. 143°.
Fleurs de *Citrus trifoliata* (*Pseudaegle trifoliata*).

*5, 7-dihydroxy, 4'-méthoxyflavanone* — **Citrifoliol** — *Isosakuranétol gauche* $C_{16}H_{14}O_5$ [34].

F. 190°. Prismes presque incolores.
Sol. acétone, alcool, éther, alcalis, un peu sol. eau.
NaOH : jaune ; Mg + ClH : rouge pourpre ; $FeCl_3$ : violet.
Ne réduit pas la liq. de Fehling.
*Optiquement active.* $[\alpha]_D = -20°$ (alcool absolu).
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. p.méthoxycinnamique.
Dér. diacétylé, F. 119° ; dér. monobenzoylé, F. 149°.

HÉTÉROSIDE : *CITRIFOLIOSIDE* $C_{28}H_{34}O_{14}$, F. 198° ; $[\alpha]_D = -90°$ (alcool), rhamnosido 6-glucoside.
Hydrolyse : citrifoliol, rhamnose + glucose (rutinose).
Dans *Citrus trifoliata* (pulpe et albedo du fruit vert).

*5, 7-dihydroxy, 2'-méthoxyflavanone* — **Citronétine** (*Citronétol*) — $C_{16}H_{14}O_5$ [32 - 37].

F. 224-5°. Plaquettes.
Sol. alcool, difficilement sol. eau.

Source : MNHN, Paris

$FeCl_3$ : brun violet.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. α-méthoxycinnamique.
Dér. diméthylé, F. 125°.

HÉTÉROSIDE : *CITRONINE* (Citronoside) $C_{28}H_{34}O_{14}$, 7-rhamnoglucoside.
Hydrolyse : citronétine, rhamnose, glucose.
Dans la peau de *Citrus Limon* Burm., f. *ponderosa* Hort.

*5, 7, 3', 4'-tétrahydroxyflavanone* — **Eriodictyol** — $C_{15}H_{12}O_6$ [20 - 23 - 30].

F. 267°. Tablettes brunâtres (ac. acétique), aiguilles incolores (alcool).
Un peu sol. alcool chaud et acide acétique chaud, plus ou moins sol. alcalis et carbonates, difficilement sol. eau bouillante.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. protocaléchique.
Dér. acétylé, F. 137°.

HÉTÉROSIDE : *ÉRIODICTYOSIDE*. Eriodictyolrhamnoside de la Citrine.
Hydrolyse : ériodyctyol, rhamnose.
Dans les feuilles d'*Eriodictyon californicum* et *glutinosum* et dans celles de *Lespedeza cyrtobotrya* Miquel.

*5, 7, 4'-trihydroxy, 3'méthoxyflavanone* **Homoériodictyol** $C_{16}H_{14}O_6$ [9 - 11].

F. 224-5°. Tablettes jaunâtres (alcool), aiguilles (ac. acétique).
Plus ou moins sol. alcool et acide acétique, à peine sol. acétate d'éthyle, insol. eau, benzène.
$FeCl_3$ : brun rouge. Réduit la liq. de Fehling.
$[\alpha]_D = -29°$ (alcool).
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. férulique, ac. protocaléchique.
Feuilles d'*Eriodictyon glutinosum* et *angustifolium*.

*5, 7, 8, 4'-tétrahydroxyflavanone* — **Carthamidine** (*Carthamidol*) — $C_{15}H_{12}O_6$ [17].

F. 218°. Cristaux jaunes + 1 $OH_2$.

HÉTÉROSIDE : *CARTHAMOSIDE* $C_{21}H_{22}O_{11}$, 2 $OH_2$.
Dans les fleurs de *Carthamus tinctorius*.

*5, 6, 7, 4'-tétrahydroxyflavanone* — **Isocarthamidine** (*Isocarthamidol*) — $C_{15}H_{12}O_6$.

F. 240°. Cristaux jaunes.

HÉTÉROSIDE : *ISOCARTHAMOSIDE*.
Dans les fleurs de *Carthamus tinctorius*.

*5, 7, 3'-trihydroxy, 4'-méthoxyflavanone* — **Hespérétine** (*Hespérétol*) — $C_{16}H_{14}O_6$ [1 - 3a - 31].

F. 224-7° : 227-8° ; 233°. Plaquettes jaunes.
Très sol. alcool et éther, à peine sol. chloroforme et benzène, insol. eau.

Source : MNHN, Paris

$FeCl_3$ : rouge brun.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. isoférulique, ac. protocatéchique.
Dér. triacétylé, F. 80-82°.

HÉTÉROSIDES : *HESPÉRIDINE* (Hespéridoside) $C_{28}H_{34}O_{15}$, F. 252° ; 7-rhamnoglucoside [25 - 39].
Hydrolyse : hespérétine, rhamnose + glucose (rutinose).
Dans les fruits de divers *Citrus* : var. Batavia, Kamata, Naranja, Dabba.

*NÉOHESPÉRIDINE* (Néohespéridoside) $C_{28}H_{34}O_{15}$, 3 $OH_2$, F. 244°, 7-rhamnoglucoside [15a - 39].
Hydrolyse : hespérétine, glucose + rhamnose (1-l-rhamnosido-4-d-glucose ?).
Dans les fruits de divers *Citrus*, Oranges amères ou non mûres.

*PERSICOSIDE* $C_{22}H_{24}O_{11}$, F. 250° ; glucoside [5].
Hydrolyse : hespérétine, glucose.
Dans l'écorce de *Persica vulgaris*.

*7, 3', 4'-trihydroxy, 8-méthoxyflavanone* — **Méthoxybutol** — [10].

F. 195-7°. Cristaux jaune clair.

*7, 8, 3', 4'-tétraméthoxyflavanone* — **Méthoxytriméthylbutol** — [10].

F. 139°-40° ; 143-144°. Aiguilles incolores.
Mg + HCl : bleu violet.
Dans les fleurs de *Coreopsis grandiflora*.

*5, 7-dihydroxy, 6, 8-diméthylflavanone* — **Desméthoxymatteucinol** — [8].

F. 200-1°. Tablettes jaune pâle.
*Optiquement active*. $[\alpha]_D = -50°$ (acétone).

*5, 7-dihydroxy, 6, 8-diméthyl, 4'-méthoxyflavanone* — **Matteucinol** (*Diméthylisosakuranétol*) — $C_{18}H_{18}O_5$ [7].

F. 174°. Aiguilles jaunes.
Sol. dans la plupart des solvants et des alcalis, insol. eau et acides.
$H_2SO_4$ conc. : color. brune ; $FeCl_3$ : bleu indigo ; alcalis : jaune.
Fusion alcaline : ac. paméthoxycinnamique, diméthyl,2,4-phloroglucinol.
*Optiquement active*. $[\alpha]_D = -39°$ (acétone).
Feuilles et tiges de *Matteucia orientalis*.

*5, 6, 7, 8, 4'-pentaméthoxyflavanone* — **Ponkanétine** (*Ponkanétol*) — [14].

F. 152°. Cristaux blancs.
Peau non mûre de *Citrus poonensis* Hort.

Source : MNHN, Paris

## FLAVANONOLS

### ou 3-hydroxyflavanones (Flavanolones).

---

*5, 7-dihydroxyflavanonol* — **Pinobanksine** (*Pinobanksol*) — [6].

Cœur du bois de *Pinus banksiana.*

*7, 3', 4'-trihydroxyflavanonol* — **Fustine** (*Fustol*) — $C_{15}H_{12}O_6$ [24].

F. 216-8°. Cristaux incolores.
Sol. éther, benzène, chloroforme, sol. alcalis en donnant des solutions rouges.
$FeCl_3$ : vert.
Réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling à chaud.
Dans *Rhus Cotinus, R. succedanea* et *R. rhodanthema.*

*5-hydroxy, 7-méthoxy, 2-méthylflavanonol* **Alpinone** $C_{17}H_{16}O_5$ [15].

F. 178°. Aiguilles incolores.
Dans *Alpinia japonica.*

*5, 7, 4'-trihydroxyflavanonol* (*3-hydroxynaringénine*) [27].

Dans *Nothofagus Dombeyi* et *Prunus serotina.*

*5, 7, 3', 4'-tétrahydroxyflavanonol* — **Taxifoline** (*Taxifoliol*) — $C_{15}H_{12}O_7$ [27].

F. 240-2°. Longues aiguilles incolores.
Sol. alcool, acétone, acide acétique et eau bouillante, assez sol. éther et eau froide, insol. benzène.
Mg + HCl : rouge intense ; $FeCl_3$ : vert émeraude à noir ; test de Wilson négatif.
*Optiquement active.* $[\alpha]_D = +46°$ (acétone et eau).
Dans le cœur du bois du Douglas-Fir.

*5, 7, 3', 4', 5'-pentahydroxyflavanonol* — **Ampéloptine** (*Ampéloptol*) — $C_{15}H_{12}O_8$ [16].

F. 245-6°. Cristaux.
Sol. eau chaude.
Par déshydrogénation, donne la myricétine.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. pyrogallique.
Dans *Ampelopsis meliaefolia* Kudo.

---

Source : MNHN, Paris

## FLAVANONES DONT LA FORMULE N'EST PAS EXACTEMENT ÉTABLIE.

**Flavanone d'*Arachis Hypogea*** [21 - 35].

F. 250°.
Sol. éther et chloroforme.
Test de Wilson négatif.
Dans le tégument de l'amande d'*Arachis hypogaea*.

Dérivé de la *3, 5, 7, 3', 4'-pentahydroxy, 6-8-diméthylflavanone*

« ROUGE DE CACAO » $(C_{34}H_{31}O_{10})x$ de *Theobroma Cacao* [22].
Fusion alcaline : ac. acétique, ac. protocatéchique, trihydroxy-2,4,6-diméthyl,1,2-benzène.

**Isosacranécine.**

HÉTÉROSIDE : *PONCIRINE* (Poncirosïde), 7-rhamnoside.
Dans *Poncirus trifoliata* Rafinesque.

**Vitexine** (*Vitexol*) $C_{15}H_{14}O_7$ [26]. Dihydroxyflavanone provenant peut-être de l'apigénol par réduction.

F. 264-5°. Cristaux jaunes.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. acétique, ac. p hydroxybenzoïque.
Dérivé acétylé, F. 257-8°.
Dans le bois de *Vitex litoralis* et de *Saponaria officinalis*.

**Homovitexine** (*Homovitexol*) $C_{16}H_{16}O_7$ ou $C_{18}H_{18}O_8$.

F. 245-6°. Aiguilles jaunes.
Fusion alcaline : phloroglucinol, ac. p.hydroxybenzoïque.

*3, 5, 7, 4'-tétrahydroxyflavanone ?* **Katsuranine** $C_{15}H_{12}O_6$, 2,5 $OH_2$.

F. 224-5°, tourne au rouge brun à partir de 200°.
Dans le Katsura (*Cercidiphyllum japonicum*).

***


1. ASAHINA (Y.) et INUBUSE (M.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 49*, 128-34 (1929).
2. — — *Ber., 61*, 1514 (1928).
3. ASAHINA (Y.), SHINODA (J.) et INUBUSE (M.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 47*, 1007-19 (1927).
3a. ASAHINA (Y.), SHINODA (J.) et INUBUSE (M.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 48*, 207-14 (1928).


Source : MNHN, Paris

4. Chakravarti (D.), Kundi (N.) et Ghosh (R.). *J. Indian Chem. Soc., 25,* 329-32 (1948).
5. Charaux (C.) et Rabaté (J.). *C. R. Acad. Sci., 200,* 1689-91 (1935).
5a. — — *Bull. Soc. Chim. biol.,* 13, 588-97 et 814-20 (1931).
6. Erdtman (H.). — *Svensk. Kem. Tidskr., 56,* 8 (1944).
7. Fujise (S.) et Kubota (T.). — *Ber., 67,* 1905-8 (1934).
8. Fujise (S.) et Nishi (T.). — *J. Chem. Soc. Japan, 55,* 1020-3 (1934).
9. Geissman (T. A.). — *J. Am. Chem. Soc.,* 62, 3258 (1940).
10. Geissman (T. A.) et Heaton (C. D.). — *J. Am. Chem. Soc., 65,* 677-83 (1943).
10a. Geissman (T. A.) et Heaton (C. D.). — *J. Am. Chem. Soc., 66,* 486-8 (1944).
11. Hadley (W. J.) et Gisvold (O.). — *J. Am. Pharm. Assoc., 33,* 275 (1944).
12. Hattori (S.). — *J. Pharm Soc. Japan, 48,* 561 (1928).
13. Hattori (S.), Hasegawa (M.) et Kanao (M.). — *Acta Phytochim. Japan, 15,* 199-200 (1949) ; *J. Chem. Soc. Japan, 65,* 744-7 (1944).
14. Ichikawa (N.) et Yamashita (T.). — *J. Chem. Soc. Japan, 62,* 1006-10 (1941).
15. Kimura (Y.) et Hoshi (M.). — *Proc. Imp. Acad. Tokyo, 12,* 285 (1936).
15a. Kolle (F.) et Gloppe (K. E.). — *Pharm. Zentralhalle, 77,* 421 (1936).
16. Kubota (T.). — *J. Chem. Soc. Japan, 59,* 1053 (1938) ; *60,* 604-6 (1939).
17. Kuroda (C.). — *Proc. Imp. Acad. Tokyo, 5,* 32 et 82-85 (1929).
18. Lal (J. B.). — *J. Chem. Soc., 1937,* 1563.
19. Lal (J. B.) et Dutt (S.). — *J. Indian Chem. Soc., 12,* 262-7 (1935).
20. Mager (A.). — *Z. physiol. Chem., 274,* 109-15 (1942).
21. Masquelier (J.) et Blanquet (P.). — *Bull. Soc. Chim., 1948,* 1172-5.
22. Mayer (F.). — The chemistry of natural coloring matters. Am. Chem. Soc. Monograph n° 89, traduit par A. H. Cook. New-York. 1943, p. 161-212, Reinhold Pub. Corp., edit.
23. Ohira (T.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japan, 9,* 448-52 (1933).
24. Oyamada (T.). — *J. Chem. Soc. Japan, 55,* 755-62 (1934).
25. Patnayak (K. C.), Rangaswami (S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 16,* 10-15 (1942).
26. Peteri (E.). — *J. Chem. Soc., 1939,* 1635.
27. Pew (J. L.). — *J. Am. Chem. Soc., 71,* 3031 (1948).
28. Rangaswami (S.), Seshadri (T. R.) et Veeraraghaviah (J.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 9,* 328-32 (1939).
29. Rao (P. S.) et Seshadri (T. R.). — *Proc. Indian Acad. Sci., 14,* 29-34 (1941) ; *J. Sci. Ind. Research, 8,* 178-9 (1949).
30. Russell (A.) et Todd (J.). — *J. Chem. Soc., 1937,* 421.
31. Seka (R.) et Prosche (G.). — *Monatsh., 69,* 284 (1936).
32. Shinoda (J.) et Sato (S.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 51,* 576-82 (1931).
33. Shinoda (J.) et Ueeder (S.). — *Ber., 67,* 434-40 (1934).
34. Sosa (A.) et Sannié (C.). — *C. R. Acad. Sci., 223,* 45 (1946).
35. Tayeau (F.) et Masquelier (J.). — *C. R. Acad. Sci., 227,* 602-4 (1948).
36. Uo (H.), Fukushima (B.) et Kondo (T.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japan, 19,* 467-77 (1943).
37. Yamamoto (R.) et Oshima (Y.). — *J. Agr. Chem. Soc. Japan, 7,* 312-9 (1931).
38. Zemplen (G.), Bognar (R.) et Szekely (I.). — *Ber., 76,* 386-90 (1943).
39. Zemplen (G.), Tettamanti (A. K.) et Farago (S.). — *Ber., 71,* 2511-20 (1938).

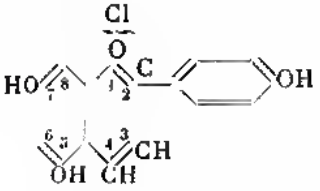


Source : MNHN, Paris

## ANTHOCYANNES.

**Apigénidine** (chlorure) (*Apigénidol*) ou **Gesnéridine.**

*Chlorure de 5-7-4'-trihydroxy-phényl-2-phénopyrylium.*



Fines aiguilles.
Très sol. alcools méthylique et éthylique, modérément sol. eau.
Solutions rouges + NaOH : rouge carmin bleuté ; $FeCl_3$ : brun jaunâtre intense.

HÉTÉROSIDES.

*GESNÉRINE* (Gesnéroside), 5-monoglucoside [37].

Dans les fleurs rouge orange de *Gesnera fulgens.*

Glucoside de la « flor de manita » ou *MACPALXOCHITL* [30].
Trois molécules de glucose pour chaque molécule d'anthocyanol + 3 mol. d'acide gallique.
Dans les bourgeons du « Macpalxochitl ».

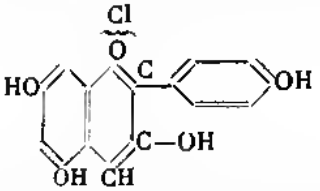
**Carajurine** (Chlorure) (*Carajurol*) ou **Carajuridine** [6a].

*Chlorure de 6, 7-dihydroxy 5, 4'-diméthoxyphényl-2-phénopyrylium.*

Fonce à 120° et fuse partiellement à 196°. Plaquettes oranges.
Fusion alcaline : ac. p.hydroxybenzoïque. Ebullition avec KOH conc. : p.méthoxyacétophénone.
Existerait peut-être dans la plante avec le noyau A sous forme quinonique.
Dans le rouge de Chica, pigment des feuilles de *Bignonia Chica.*

**Pélargonidine** (chlorure) (*Pélargonidol*).

*Chlorure de 3-5-7-4'-tétrahydroxy-phényl-2-phénopyrylium.*



F. 350°. Feuillets ($MeOH.Et_2O$), aiguilles (MeOH-HCl).
Sol. alcools méthylique et éthylique, peu sol. eau avec solution rouge ; après addition de soude, la solution devient bleue.
$FeCl_3$ : rien ; réduit à chaud la liqueur de Fehling.

Source : MNHN, Paris

HÉTÉROSIDES.

*PÉLARGONINE* (Pélargonoside), 3,5-diglucoside [18a - 18e - 18f - 19 - 19a - 49 - 49a].

[Synonymes : Monardine (monardonoside), Salvinine (salvinoside)].

F. anhyd. 180° (déc.). Fines aiguilles rouges + 4 $OH_2$.

Sol. eau en donnant une solution rouge orange devenant violette, à peine sol. alcool méthylique avec coloration rouge et fluorescence verte.

Molybdate d'ammonium : rien.

Fleurs du *Pelargonium* écarlate, de *Monarda didyma*, de *Salvia splendens* et *coccinea*, dans les fleurs rouges de *Pharbitis Nil* Chois.

*MECOPÉLARGONIDINE* (Mecopélargonoside), diglucoside [35 - 43].

Dans les fleurs et les graines de *Papaver Rhoeas*.

*PUNICINE* (Punicoside), diglucoside [18e].

Fleurs de *Punica Granatum*.

*PIGMENT DE SYMPHYTUM OFFICINALE*, diglucoside.

*CALLISTÉPHINE* (Callistéphoside), 3-glucoside [50].

Fines aiguilles rouge orangé.

Sol. eau en donnant une solution jaune rougeâtre qui diluée devient violacée, puis incolore.

Dans *Callistephus chinensis* Nees (Aster rouge).

*PIGMENT DU DROSERA*, pentoseglucoside [57].

Dans *Drosera rotundifolia* L.

*FRAGARINE* (Fragaroside), galactoside [45].

Dans *Fragaria vesca* (fraise sauvage).

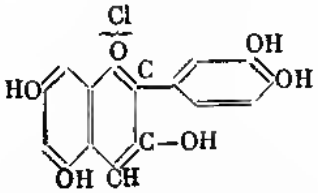
*PIGMENT DES FRAISES*, 3-glucoside.

Dans *Fragaria chilöensis* Duch., var. *Ananassa*, Barley.

*PIGMENT DE LA FLEUR JAUNE D'ANTIRRHINUM MAJUS*, pigment rouge, 3-pentoseglucoside.

**Cyanidine** (chlorure) (*Cyanidol*).

*Chlorure de 3-5-7-3'-4'-pentahydroxy-phényl-2-phénopyrylium.*




Aiguilles brun chocolat ou prismes (EtOH-HCl).

Très peu sol. HCl dilué, sol. alcools méthylique et éthylique, picrate sol. eau.

Source : MNHN, Paris

Solutions rouge violet, puis violet et bleu par addition de NaOH.
Réduit à froid la liqueur de Fehling.
Chauffé dans l'eau, se décolore ; $FeCl_3$ : bleu intense ; molybdate d'ammonium, test positif.

HÉTÉROSIDES.

*CYANINE* (Cyanoside), 3-5 diglucoside [41 - 51 - 54].
F. 203-5° (déc.). Prismes brun violet avec éclat de bronze.
Dans les fleurs du Dahlia, du Bleuet, de la Rose rouge, d'*Anemone hepatica*, de *Corydalis cava*.

*MECOCYANINE* (Mécocyanoside), 3-gentioboside [37a - 41a].
Aiguilles rouge foncé avec reflets verts.
Très sol. eau, à peine alcool éthylique, insol. acétone.
Fleurs de *Papaver Rhoeas* rouge foncé.

*CHRYSANTHÉMINE* (Chrysanthémoside) 3-monoglucoside [14 - 15 - 23 - 23c - 28 - 38 - 43 - 49b - 50 - 59].
[Synonymes : Astérine (astéroside), Sambucine (sambucoside), Kuromamine (kurommamoside)].
Prismes rouge bronze + 1 1/2 $OH_2$.
Sol. HCl dilué, alcool.
La solution alcoolique donne une couleur bleu pur avec $FeCl_3$, qui vire au violet par $CO_3Na_2$.
Dans les fleurs de *Chrysanthemum indicum* L., d'*Aster sinensis*, le Maïs à cosse pourpre, le Kuromame (*Soja Glycine* Banth), les feuilles d'automne d'*Acer circumlobatum* et *ornatum*, variété Matsumura, les fleurs de *Lycoris radiata*, les fruits de *Sambucus nigra*, du Mûrier.

*KERACYANINE* (Kéracyanoside), 3-rhamnoglucoside [37a - 56].
Dans les cerises noires.

*PRUNICYANINE* (Prunicyanoside), 3-rhamnoglucoside [56b].
Peau des fruits de *Prunus spinosa*.

*IDŒINE* (Idœoside), 3-galactoside [11 - 41 - 52].
F. 210° (déc.). Prismes rouge brun à reflets verts.
Sol. eau, solution brun rouge foncé qui, diluée, devient rouge orangé.
Par NaOH : bleu ⟶ vert ⟶ jaune ; par $CO_3Na_2$ : solution violette ; $FeCl_3$ : coloration bleue, puis violette par dilution.
Dans la pomme Winnesap et Grimes Golden, dans l'Airelle.

*HIBISCINE* (Hibiscoside), 3-monopentoside [60].
Primes rouges solubles dans l'eau.
Dans *Hibiscus Sabdariffa* L.

*ANTIRRHININE* (Antirrhinoside), 3-rhamnoglucoside [27].
Dans *Ribes sanguineum* (groseilles rouges), *Antirrhinum majus*.

*COLORANT DU SHISO*, diglucoside combiné à l'acide p.coumarique [23b].
Feuilles de Shiso (*Perilla ocymoïdes*, v. *crispa* Banth).

*COLORANT DE CRIOLLO CACAO*, glucoside [12 - 20].

Source : MNHN, Paris

*PIGMENT DE L'OLIVE*, rhamnoglucoside.
Fruit mûr d'*Olea Europaea*.

*PIGMENT DU RIZ POURPRE*, monoglucoside [15d].
Dans *Oriza sativa*, var. *atropurpurea*.

*PIGMENT ROUGE DES FLEURS DE GOSSYPIUM* [47].

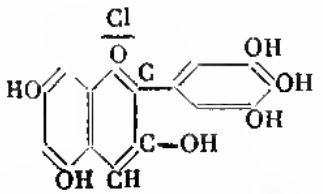
*PIGMENT DES FLEURS « rouge vineux » et « chesnut red » d'HELIANTHUS ANNUUS* [41].

### Dérivé de l'ester méthylique en 7 de la Cyanidine.

*RUBRORASSINE* (Rubrobrassicoside) ou *5-méthyl-sinapyl-cyanidine* [8a - 48].
Diholoside combiné à l'acide sinapique.
Feuilles du Chou rouge.

### Delphinidine (chlorure) (*Delphinidol*).

*Chlorure de 3-5-7-3'-4'-5'-hexahydroxy-phényl-2-phénopyrylium.*




F. 350°. Cristaux rouge brunâtre foncé avec éclat vert.
Sol. alcools méthylique et éthylique, acétate d'éthyle, facilement sol. HCl et $H_2SO_4$ dilués avec solution rouge bleuâtre.
Par NaOH, violet puis bleu.
Réduit liqueur de Fehling à froid.
Forme des hydrates à 1,2 et 4 $OH_2$.
Molybdate d'ammonium : test positif ; $FeCl_3$ : bleu intense stable en solution alcoolique.

#### Hétérosides.

*DELPHINE* (Delphoside), 3-5 diglucoside de Delphinidine [53].
Dans *Salvia patens, Salvia pratensis, Muscari racemosum*.

*DELPHININE* (Delphinoside) (chlorure), 3-5 diglucoside contenant 2 mol. d'ac. oxybenzoïque [22a - 36].
F. 202-3° (déc.). Cristaux en feuilles avec reflets de bronze.
Insol. dans la plupart des solvants organiques.
Réduit liqueur de Fehling à chaud.
$FeCl_3$ : coloration violet bleu.
Fleurs de *Delphinium Consolida*.

Source : MNHN, Paris

*VIOLANINE* (Violanoside) (chlorure), rhamnoglucoside contenant en outre 1 mol. d'ac. p.oxybenzoïque [17 - 55].
Tablettes bleu-violet avec reflets métalliques verts.
Sol. alcalis et carbonates alcooliques, en donnant des solutions bleues.
$FeCl_3$ alc. : color. bleue.
Fleurs de *Viola tricolor*.

*GENTIANINE* (Gentianoside), monoglucoside contenant de l'ac. p.oxycinnamique [18b].
Fleurs de *Gentiana acaulis* ou *vulgaris*.

*VICINE* (Vicioside), mélange de monoglucoside et de monorhamnoside [18c].
Fleurs et graines de *Vicia* L. (vesce écarlate).

*PERILLANINE* (Perillanoside), monoglucoside contenant de l'ac. protocatéchique [21].
Dans *Perilla ocymoides*.

*MAURITININE* (Mauritinoside), diglucoside de la Maurilidine méthylée, dérivée de la delphinidine [34].
Ecorce de la Canne à sucre (*Purple mauritius*).

*MATIÈRE COLORANTE DE L'AUBERGINE*, diglucoside + ac. p.coumarique [23a - 23d].
Aiguilles pourpres.
Dans *Solanum Melongena* (var. *esculentum*, Ness).

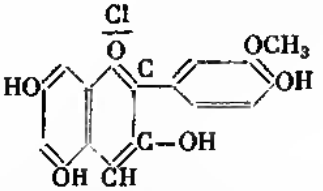
*MATIÈRE COLORANTE DE LA JACINTHE BLEUE*, diglucoside [15 - 15a].
Dans les fleurs bleu foncé de la Jacinthe bleue.

*MATIÈRE COLORANTE D'AWOBANA*, 3-5 diglucoside avec de l'ac. p.coumarique [22 - 22a].

*HIBISCINE*, matière colorante d'*Hibiscus Sabdariffa* [61].
Chlorure : F. 128°.
Chlorure de delphinidine + glucose + pentose.

**Pœonidine** (chlorure) (*Pœonidol*).

*Chlorure de 3-5-7-4'-tétrahydroxy 3'-méthoxyphényl 2-phénopyrylium.*




F. 165-7° (déc.). Longues aiguilles rouge brunâtre.
Sol. eau, HCl et $H_2SO_4$ dilués, facilement sol. alcools méthylique et éthylique.
Réduit à chaud la liqueur de Fehling.
Se décolore dans l'eau par chauffage ; après addition de soude, la cou-

Source : MNHN, Paris

leur passe au violet puis au bleu ; molybdale d'ammonium : test négatif ; $FeCl_3$ : réaction faible.

HÉTÉROSIDES.

*PŒONINE* (Paconosine), 3-5 diglucoside [54a].
F. 165-7° (déc.). Chlorure en aiguilles violet rougeâtre + $OH_2$.
Fleurs de *Paeonia* rouge (pivoine).

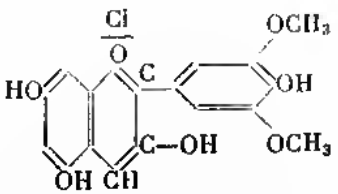
*OXYCOCCICYANINE* (Oxycoccicyanosine), 3 monoglucoside [30].
Baies d'*Oxycoccos macrocarpus*.

*PIGMENT DE PHARBITIS NIL* Choisy, glucoside [19].
Fleurs violet-rose de *Pharbitis Nil* Choisy.

*PIGMENT DES BAIES DE NERPRUN* [4].
Pigment violet foncé identique à la pœonine.

**Syringidine** ou **Malvidine** (chlorure) (*Malvidol* ou *Syringidol*).

*Chlorure de 3-5-7-4'-tétrahydroxy 3'-5'-diméthoxyphényl 2-phénopyrylium.*




Prismes et aiguilles à facettes, rouges en lumière transmise, vertes en lumière réfléchie.
Assez sol. eau, difficilement sol. HCl à 0,5 p. 100, aisément sol. alcool, peu sol. alcool méthylique.
Solution rouge violet qui se décolore dans l'eau par chauffage ; par addition de soude, la couleur passe au bleu vert.
$FeCl_3$ : négatif ; molybdale d'ammonium : négatif.

HÉTÉROSIDES.

*MALVINE* (Malvoside), 3-5 diglucoside [18d - 53].
F. 164°. Poudre rouge brun (chlorure) ou aiguilles rouge pourpre.
Solution rouge pourpre dans alcool méthylique.
Modérément sol. alcools éthylique et amylique, sol. en rouge orangé dans $H_2SO_4$ conc.
Fleurs de Mauve sauvage (*Malva arborœa*), de *Primula viscosa* et *integrifolia*.

*OENINE* (Oenoside), 3-β-monoglucoside [9 - 18 - 56a].
Déc. 202°. Chlorure en cristaux violets en lumière transmise avec reflet métallique jaune. En masse, apparence de bronze.

Source : MNHN, Paris

Picrate en aiguilles rouges à reflets verts.
Grappes de raisin rouge bleu (*Vitis hypoglauca*).

*CYCLAMINE* (Cyclamoside), identique au précédent ou isomère [18].
Fleurs de *Cyclamen persicum* Mill.

*AMPÉLOPSINE* (Ampélopsoside) [18 - 56c].
Probablement identique au précédent, ou mélange avec des glucosides de delphinidine.
Baies d'*Ampelopsis quinquefolia* Michx (Vigne vierge) et d'*A. hederacea.*
Ces trois derniers glucosides seraient des mélanges de glucosides de delphinidine ou de son éther monoéthylique.

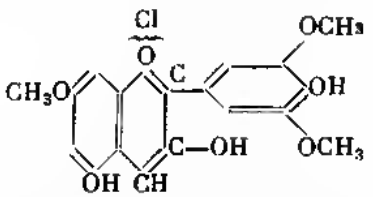
*NÉGRÉTINE* (Négrétoside) [8 - 8c].
Chlorure de malvidine + glucose + méthylpentose.
Donne par hydrolyse de l'acide p.hydroxycinnamique.
Pommes de terre violettes.

*PIGMENT DE L'IRIS JAPONAIS* [15c].
Monoglucoside de malvidine.
Fleurs d'*Iris japonica.*

*ULIGINOSINE,* monogalactoside [15b].
F. 143,5° (déc.). Aiguilles violet rougeâtre.
Dans les baies de *Vaccinium uliginosum.*

**Hirsutidine** (chlorure) (*Hirsutidol*).

*Chlorure de 3-5-4'-trihydroxy 7-3'-5'-triméthoxyphényl 2-phénopyrylium.*




Prismes rouges ou aiguilles.
Assez sol. eau en donnant une coloration qui pâtit à l'ébullition ; la couleur réapparaît par les acides. Facilement sol. alcools méthylique et éthylique.
La solution rouge violet + NaOH devient violette, puis bleu vert.
La solution dans NaOH 0,1 N donne une coloration bleu pourpré puis bleu écarlate, puis vert émeraude.

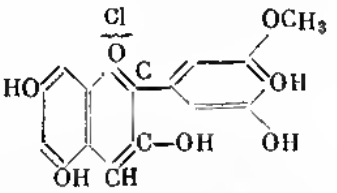
HÉTÉROSIDE.

*HIRSUTINE* (Hirsutoside), 3-5 diglucoside [18d].
F. 150-3° (déc.). Chlorure en aiguilles opaques (MeOH-HCl aq.).
Par acétate Na : violet rougeâtre ; par $FeCl_3$ : coloration orange stable.
Fleurs de *Primula hirsuta.*

Source : MNHN, Paris

**Pétunidine** (chlorure) (*Pétunidol*).

*Chlorure de 3-5-7-4'-5'-pentahydroxy 3'-méthoxyphényl 2-phénopyrylium.*



Tablettes oblongues à section rectangulaire.
Se décompose dans l'eau par hydrolyse, puis se dissout (rapidement à chaud), forme de nombreux hydrates.
Solution rouge bleuté + NaOH : violet puis bleu.
$FeCl_3$ : réaction violette dans MeOH, bleue dans l'eau ; molybdate d'ammonium : test positif. Réduit la liqueur de Fehling.

HÉTÉROSIDE.

*PETUNINE* (Pétunoside), diglucoside [50a].
F. 179° env. Plaques + 2 $OH_2$, violettes en lumière transmise, avec reflets bronzés en lumière réfléchie.
Sol. alcool méthylique.
$FeCl_3$ (+ MeOH) : color. violette ; $CO_3Na_2$ aqueux : sol. violette puis bleue au repos.
Hydrolyse : chlorure de pétunidine + glucose.
Fleurs de *Petunia* hybrid. hort. et dans *Polygala amara*.

**Pigments anthocyaniques azotés** [44].

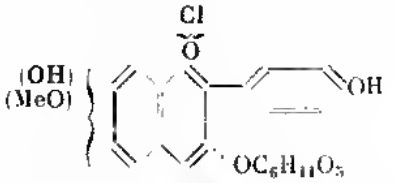
*BÉTANIDINE* (Bétanidoside), *BOUGAINVILLÉIDINE* (Bougainvilléoside) [1 - 8b - 31 - 33 - 37 - 37b].
2 OH, 2 groupes acides, 2 atomes d'N.
Le chlorure de bétanidine serait un produit de condensation d'un sel de flavylium isomère du chlorure de pélargonidine ou de cyanidine, avec de l'ornithine.
Dans *Beta vulgaris* (betterave rouge), *Celosia cristata*, *Atriplex hortense*.
Dans le *Bougainvillea*, on trouve à côté de la quercétine du chlorure de bougainvilléidine (2 parties) et le chlorure de son ester méthylique (1 partie).

*PIGMENT JAUNE DE PAPAVER ALPINUM ET NUDICAULE* [32 - 37].
Contiendrait 3 $OCH_3$.
Par hydrolyse : taux de glucose intermédiaire entre le monoglucoside théorique et le diglucoside théorique.
Présence de $NH_2$ et ac. p.oxybenzoïque.
Par méthylation et oxydation ($MnO_4K$) : ac. anisique.

Source : MNHN, Paris

**Pigments imparfaitement connus.**

*TUBÉRINE* (Tubéroside) [8].
Monoglucoside de formule approximative.....




Dans les pommes de terre violettes.

*PIGMENT DE RUBUS CHAMAEMORUS* 48a .

*PIGMENT DE LA CANNE A SUCRE BADILLA* [29].
Dérive probablement de la Cyanidine, mais en diffère par son spectre d'absorption et sa réaction avec les acides (réaction genre phlobaphène).

*PIGMENT DE LA FLEUR DE TABAC* [58].
Anthocyanol non défini + monosaccharide. Picrate insoluble.

*CAMÉRINE* (Caméroside) [24].
F. 195°.
Soluble dans MeOH-HCl à 10 p. 100, d'où il cristallise.
Dans les fleurs de *Lantana Camara* Linn.

*PIGMENT D'IPOMOEA ROXA* [10].
Sol. eau, légèrement alcool éthylique, moins alcool méthylique, insol. benzène, chloroforme et tétrachlorure de carbone.

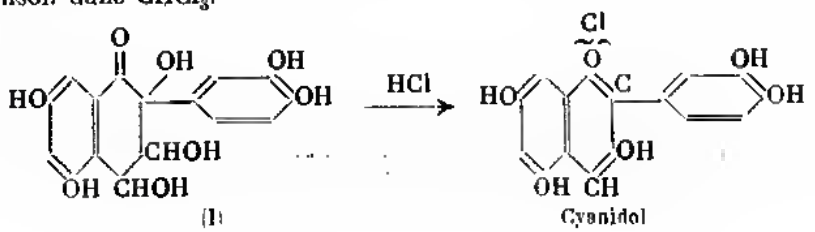
*PIGMENT DE SORGHUM SACCHARATUM PERS* [16].
Mélange d'anthocyanol et de leucoanthocyanol.
Non glucosidique.

*PIGMENT DE CYNOMORIUM COCCINEUM* [39].
Par Pb $(OAc)_2$ alcalin : précipité rouge violet ; réaction d'Erdmann : coloration rouge.

*PIGMENT DE L'ÉPINARD* [3-26].
Anthocyanoside oxydé ?
Dans les feuilles vertes.

*ANTHOCYANOSIDES DES ÉPIS D'ORGE VIOLETS ET NOIRS* [7-25].

*CHROMOGÈNE LEUCOANTHOCYANIQUE DE ARACHIS HYPOGAEA* [5-46-47a].
Insol. dans $CHCl_3$.




(I) Cyanidol

Source : MNHN, Paris

*PIGMENT DES ORANGES ITALIENNES (VAR. SANGUINE)* [6].

*PIGMENT BLEU DE GLYCINE HISPIDA MAXIM* [2].

*PIGMENT ANTHOCYANIQUE ROUGE DE LA CANNE A SUCRE « ANCHA » DE FORMOSE* [29].

*ANTHOCYANOSIDES DE RAPHANUS SATIVUS ET AUTRES CRUCIFÈRES* [30a].

***


1. Ainley (A. D.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 1937*, 446-9.
2. Aleksandrov (V. G.) et Aleksandrova (O G.). *Bull. Applied Botany Genetics Plant Breeding* (USSR), n° 4, 3-47 (1935).
3. Baker (H. G.). — *Nature, 150*, 689 (1942).
4. Bielig (H. G.). — *Ber., 77*, 748-61 (1944).
5. Blanquet (P.) et Masquelier (J.). *Bull. Soc. Chim. biol., 31*, 935-7 (1943).
6. Carrante (V.). *Ann. Staz. Sperim. Frutic. Agrum. Acireale, 16*, 193-236 (1941).
6a. Chapman (E.), Perkin (A. G.) et Robinson (R.). *J. Chem. Soc., 1927*, 3015-41.
7. Chaze (J.). — *C. R. Acad. Sci., 196*, 952-5 (1933).
8. Chmielewska (I.). *Rocznicki Chem., 15*, 491-505 (1935).
8a. — *Rocznicki Chem., 16*, 384-7 (1936).
8b. *Rocznicki Chem., 18*, 1-8 (1938).
8c. *Bull. Soc. Chim., 3*, 1575-88 (1936).
9. Cornforth (J. W.). — *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 72*, 325-8 (1939).
10. Cousin (A. J. C.). — *Rev. Quin. farm.* (Rio de Janeiro), *1*, 298-307 (1936).
11. Duncan (I. J.) et Dustman (R. B.). — *J. Am. Chem. Soc., 58*, 1511-14 (1936).
12. Forsyth (W. G. L.). — *Nature, 164*, 25-6 (1949).
13. Grove (K. E.) et Robinson (R.). — *Biochem. J., 25*, 1706-11 (1931).
14. Hattori (S.) et Hayashi (K.). — *Acta Phytochim. Japan, 10*, 129-38 (1937).
15. Hayashi (K.). — *Acta Phytochim. Japan, 9*, 25-33 (1936).
15a. — *Acta Phytochim. Japan, 10*, 139-46 (1937).
15b. — *Acta Phytochim. Japan, 15*, 17-33 (1949).
15c. — *Rotan. Mag. Tokio, 54*, 23-7 (1940).
15d. — *Misc. Repts Research. Inst. Nat Resources, 9*, 1-8 (1946).
15e. — *J. Chem. Soc. Japan, 56*, 1050-4 (1935).
16. Hermann (G.). — *Bull. Sect. Sci. Acad. Roumaine, 24*, 492-7 (1942).
17. Karrer (P.) et de Meuron (G.). — *Helv. Chim. Acta, 16*, 292-316 (1933).
18. Karrer (P.) et Widmer (F.). — *Helv. Chim. Acta, 10*, 5 (1927).
18a. — — *Helv. Chim. Acta, 10*, 67 (1927).
18b. — — *Helv. Chim. Acta, 10*, 73 (1927).
18c. — — *Helv. Chim. Acta, 10*, 83 (1927).
18d. — — *Helv. Chim. Acta, 10*, 758 (1927).
18e. — — *Helv. Chim. Acta, 11*, 837 (1928).
18f. — — *Helv. Chim. Acta, 12*, 292 (1929).
19. Kataoka (T.). — *J. Chem. Soc. Japan, 56*, 1037-42 (1935)
19a. — *Acta Phytochim. Japan, 9*, 35-42 (1936).
20. Knapp (H. W.) et Hearne (J. F.) — *Analyst., 64*, 475-80 (1935).
21. Kondo (K.). — *J. Pharm. Soc. Japan, 51*, 25 (1931).
22. Kuroda (C.) — *Proc. Imp. Acad. Tokyo, 9*, 94-6 (1933).
22a. — *Proc. Imp, Acad, Tokyo, 11*, 238-9 (1935) ; *12*, 265-71 (1936).


Source : MNHN, Paris

23. Kuroda (C.) et Wada (M.). — *Proc. Imp. Acad. Tokyo, 9*, 17-18 et 517-20 (1933).
23a. Kuroda (C.) et Wada (M.). — *Proc. Imp. Acad. Tokyo, 9*, 51-2 (1933).
23b. — — *Proc. Imp. Acad. Tokyo, 11*, 28-31 (1935).
23c. — — *Proc. Imp. Acad. Tokyo, 11*, 189-91 (1935).
23d. — — *Proc. Imp. Acad. Tokyo, 11*, 235-7 (1935).
24. Lal (R. J.). — *Proc. Nat. Acad. Sci. India, 6*, 128-30 (1936).
25. Lewicki (S.). — *Mem. Inst. Nat. polonais écon. rurale Puławy, 10*, 293-336 (1929).
26. Marsden (R. J. B.). — *Nature, 150*, 580 (1942).
27. Nolan (T. J.) et Brady (T. G.). — *Proc. Roy. Irish Acad., 43*, 1-12 (1936).
28. Nolan (T. J.) et Casey (H.). — *Proc. Roy. Irish Acad., 40*, 56 (1931).
29. Osima (Y.) et Yamamoto (R.). — *J. Agric. Chem. Soc. Japan, 14*, 392-6 (1938).
30. Pallares (S.) et Garza (H. M.). — *Arch. Biochem., 21*, 377-82 (1949).
30a. Politis (J.). — *C. R. Acad. Sci., 225*, 256-7 (1947).
31. Price (J. R.) et Robinson (R.). — *J. Chem. Soc., 1937*, 449-53.
32. Price (J. R.), Robinson (R.) et Scott-Moncrieff (R.). — *J. Chem. Soc., 1939*, 1465-8.
33. Pucher (G. W.), Curtis (L. C.) et Vickers (H.). — *J. Biol. Chem., 123*, 61-70 (1938).
34. Rao (C. J. D.), Walawalkar (D. G.) et Srikantan (B. S.). — *J. Indian Chem. Soc., 15*, 27-30 (1938).
35. Redgrove (S. H.). — *Pharm. J., 126*, 564-5 (1931).
36. Reynolds (T. M.), Robinson (R.) et Scott-Moncrieff (R.). — *J. Chem. Soc., 1934*, 1235.
37. Robinson (G. M.) et Robinson (R.). — *Nature, 130*, 21 (1932).
37a. — — *Biochem. J., 26*, 1647 (1932).
37b. — — *J. Chem. Soc., 1932*, 1439.
38. Robinson (R.) et Willstätter (R.). — *Ber., 61*, 2503 (1928).
39. Rouppert (K.). — *Botan. Közlemények, 37*, 282-3 (1940).
40. Sakuma (I.) et Momose (I.). — *J. Soc. Chem. Ind. Japan, 38*, suppl., 224-5 (1935).
41. Sando (C. E.). — *J. Biol. Chem., 117*, 45 (1937).
41a. Sando (C. E.) et Weill (F. J.). — *Ann., 412*, 231 (1917).
42. Sando (C. E.), Milner (R. T.) et Sherman (M. S.). — *J. Biol. Chem., 109*, 203 (1935).
43. Schmid (L.) et Korperth (H.). — *Monatsh., 68*, 290-5 (1936).
44. Schudel (G.). — Dissert. Zurich, 1918.
45. Sondheimer (E.) et Kertez (Z. I.). — *J. Am. Chem. Soc., 70*, 3476 (1948).
46. Stansbury (M. F.), Field (E. T.) et Guthrie (J. D.). — *J. Am. Oil Chemists'Soc., 27*, 317-21 (1950).
47. Stephens (S. G.). — *Genetics, 33*, 191-214 (1948).
47a. Tayeau (F.) et Masquelier (J.). — *Bull Soc. Chim., 1948*, 1167-72.
48. Willstaedt (H.). — *Biochem. Z., 276*, 262-4 (1935).
48a. — *Skand. Arch. Physiol., 75*, 155-65 (1936).
49. Willstätter (R.) et Bolton (E. K.). — *Ann., 408*, 42 (1915).
49a. — — *Ann., 412*, 113 (1916).
49b. — — *Ann., 412*, 136 (1916).
50. Willstätter (R.) et Burdick (C. L.). — *Ann., 412*, 149 (1916).
50a. — — *Ann., 412*, 217 (1916).
51. Willstätter (R.) et Everest (A. E.). — *Ann., 401*, 189 (1913).
52. Willstätter (R.) et Mallison (H.). — *Ann., 408*, 15 (1915).
53. Willstätter (R.) et Mieg (W.). — *Ann., 408*, 61 (1915).
53a. — — *Ann., 408*, 122 (1915).
54. Willstätter (R.) et Nolan (T. J.). — *Ann., 408*, 1 (1915).
54a. — — *Ann., 408*, 136 (1915).
55. Willstätter (R.) et Weill (F.-J.). — *Ann., 412*, 178 (1916).

Source : MNHN, Paris

56. Willstätter (R.) et Zollinger (E. H.). — *Ann., 408,* 15 (1915).
56a. — — *Ann., 408,* 83 (1915).
56b. — *Ann., 412,* 164 (1916).
56c. — *Ann., 412,* 201 (1916).
57. Witanowski (W. R.). — *Wiadomosci Farm., 62,* 1-3 (1935).
58. Yamafugi (K.). — *J. Agric. Chem. Soc. Japan, 9,* 797-802 (1933).
59. Yamamoto (K.). — *J. Agric. Chem. Soc. Japan, 10,* 1046 (1934).
60. Yamamoto (R.) et Osima (Y.). — *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* Tokyo, *19,* 134-41 (1932).
61. Yamamoto (R.) et Osima (Y.). — *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* Tokyo, *30,* 258-62 (1936).

BIBL. DU MUSEUM D'HIST. NATUR.

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

# TABLE DES AUTEURS.


Pages.

## A

Abbott (G.) ..... 129
Ahmed (Z. F.) ..... 162
Ainley (A. D.).. 22, 23, 46, 63, 64
Algar (J.) ..... 91
Aleksanorov (V. G.)..... 7
Aleksanorova (O. G.)..... 7
Allan (J.) ..... 88, 89
Allen (F. W.) ..... 130
Allen (R. C.) ..... 145
Ambrose (A. M.) ..... 173
Anderson (A. A.) ..... 181
Anderson (R. J.) ..... 34
Appel (H.)..... 113, 118, 122, 123
Ari (L.) ..... 178
Armentano (L.) ..... 175, 177
Armstrong (E. F.)..... 119
Aronoff (S.) ..... 53
Arthur (J. M.) ..... 130
Asahina (T. Y.)..... 28, 48, 72, 99
Askenasy (E.) ..... 129

## B

Bacharach (A.) ..... 172
Baker (W.). 33, 86, 87, 94, 95, 96
Balakrishna (K. J.) ..... 75
Ballio (A.) ..... 72, 73, 94
Bancroft (W. D.) 69, 70, 71, 123, 124, 125, 126, 128, 130, .... 131, 134, 141, 144, 145, 146
Banerjea (P. R.) ..... 8
Baranyai (P.) ..... 178
Bargellini (G.) ..... 71
Bartholomaüs (E.) ..... 93
Bate Smith (E. C.)..... 77, 82
Bateson (W.) ..... 154
Beaole (G. W.) ..... 158
Beale (G. H.).. 7, 8, 143, 156, 157
Beauquesne (L.) ..... 4, 13
Beck (G.) ..... 63
Behn (R.) ..... 90
Beiler (J. M.)..... 171, 178
Bell (J. C.) ..... 103
Benko (S.) ..... 167
Bentsath (A.) ..... 167
Berry (J. A.) ..... 181
Betty (R. C.) ..... 176
Bharadwaj (G.) ..... 51
Biebl (R.) ..... 130

Pages.

Bien (A.) ..... 93
Blank (F.) 4, 128, 131, 132, ..... 144, 182
Blaschko (H.) ..... 76
Blasoale (W. C.) ..... 5
Blount (B. K.) ..... 5
Bock (W. Z.) ..... 74
Bockmuhl (M.) ..... 93
Bognar (R.) ..... 29, 89, 93
Bohr (D. F.)..... 173
Bose (J.) ..... 10
Bose (P. K.) ..... 10, 73
Bourne (G. H.) ..... 172
Brady (T. G.) ..... 16
Braun (W.) ..... 130
Brendel (R.) ..... 178
Brice (D. A.) ..... 76
Brown (N. C.) ..... 87
Brückner (V.) ..... 166
Buck (J. S.) ..... 44, 143
Bulow (C.) ..... 98
Bunning (W.) ..... 130
Burkart (W.) ..... 113, 163

## C

Cappelletti (C.) ..... 62
Carey (I. P.) ..... 91
Charaux (C.) ..... 11, 27, 28
Chatin (A.) ..... 6
Chauchard (P.) ..... 168
Chavan (J. J.) ..... 87
Chaze (J.) ..... 119
Chen ..... 174
Chenery (E. H.) ..... 145
Cheng (A. L. S.) ..... 74
Chmielewska (I.) ..... 16
Clark (W. G.) ..... 168, 173
Clark (S.) ..... 86
Clerc (A.) ..... 177
Coates (M. L. E.)..... 172
Cogan (F.) ..... 87
Combes (R.).... 99, 119, 127, 133
Comes (O.) ..... 160
Consoen (R.) ..... 77, 82
Constantinescu (D.) ..... 133
Copley (M. J.) ..... 76
Correll (J. T.) ..... 173
Couch (J. F.)..... 12, 76, 171
Courmoner (G.) ..... 141


Source : MNHN, Paris

Pages.

COURTOIS (J.) ..... 178
CREMER (M.) ..... 28
CROWELL (W. R.) ..... 73
CRUZ COKE (E.) ..... 179
CURREY (G. S.) ..... 140
CURTIS (L. C.)..... 22, 46, 63
CZIMMER (A. G.)..... 175, 176

D

DECKER (H.) ..... 98, 99
DHÉRÉ (C.) ..... 62
DIBELLA (L.)..... 143
DICKINSON (R.) ..... 143
DOYLE (B. G.) ..... 87
DUFRENOY (J.) ..... 134
DUNCAN (I. J.) ..... 17, 133
DUNNE (A. T. M.)..... 91
DURAND (M.) ..... 127
DUSSY (J.) ..... 12
DUSTMAN (R. B.) ..... 17, 133
DUTT (S.) ..... 111

E

EAGLE (E.) ..... 177
EDMDNSON (Y. H.).. 126, 127, 131
de EDS (F.)..... 171, 173
EKMAN (B.) ..... 178, 179
ENGELKEMEIR (D. W.)..... 73
ERMOLOEVA (E. Y.) ..... 162
ESKEW (R. K.) ..... 12
VON EULER (H.)..... 168
EVEREST (A. E.).... 124, 141, 142
EWART (A. J.)..... 160

F

FAHMY (I. R.)..... 162
FARKAS (L.) ..... 93
FELLENBERG (T.)..... 98, 99
FIESER (M.) ..... 105
FIESER (L.) ..... 105
FIKENTSCHER (H.) ..... 113
FILHOL (E.) ..... 13
FINDLEY ..... 130
FLOREN (G.) ..... 131, 132, 147
FLYNN (J. P.) ..... 91
FRANKLIN das PASSOS ..... 8
FREUDENBERG (K.).. 113, 114, 118
FREY WISSLING (A.) 128, 131, 132
FRIESS (S. L.) ..... 73
FUJISE (S.)..... 51, 86, 90, 93
FUKUCHI (G.) ..... 177
FUKUDDA (T.) ..... 175
FUKUSHIMA (D. K. J.)..... 111

Pages.

G

GAGE (T. B.) ..... 83
GALMICHE (P.) ..... 169
GARY (W. Y.) ..... 5
GASCOIGNE (M.)..... 7, 139, 153
GAUTHERET (R.) ..... 67
GAUTIER (A.) ..... 117
GEISSMAN (T. A.) 73, 111, 152,
..... 154, 168, 173.
GERECS (A.) ..... 11
GERENDAS (M.) ..... 52
VON GERICHTEN (E.)..... 28
GERO (E.) ..... 169
GERTZ (O.) ..... 5, 57, 130
GLEISBERG (W.) ..... 129
GOLDFARB (A. E.)..... 172
GOLDSCHMIDT (R.) ..... 151
GORDON (A. H.)..... 77, 82
GORIS (A.) ..... 117
GOTHLIN ..... 172
GOURLEY (J. H.) ..... 145
GOWAN (J. E.) ..... 87, 91
GRAFE (V.) ..... 60
GRAFF (M.) ..... 178
GRIFFIN (A.) ..... 133
GRIFFITH (J. K.) ..... 170
GRINSBAUMOWNA (R.) ..... 52
GROBER (J.) ..... 161
GROVE (K. E.) ..... 20, 104
GUILLERMOND (A.) 5, 6, 67,
..... 113, 117, 120

H

HALEY (T. J.) ..... 173
HARDER (M.) ..... 113
HARDER (R.) ..... 147
HARPER (S. H.) ..... 96, 97
HARRIS (W. D.) ..... 33
HASKINS (C. P.) ..... 130
HATTORI (S.) ..... 52, 56, 74
HAYASHI (K.) 52, 62, 143, 144,
..... 145
HEATON (C. O.) ..... 111
HECHT ..... 172
HEILBRON (I. M.)..... 4, 44, 143
HELLER (R.) ..... 129
HERZFELDER (H.) ..... 8
HIGHBY (R. H.) ..... 169
HILL (D. W.) ..... 45
HIROSHI (K.) ..... 162
HITCHCOCK (A. E.)..... 180
HORII (S.) ..... 87
HORSFALL (F. L.) ..... 162
HUGHES (E. G.) ..... 170, 172
HULL (C. S.) ..... 95


Source : MNHN, Paris

Pages.

HUSZAK (I.) ..... 164
HUTCHINS (W. A.)..... 85, 86
HUZIZE (S.) ..... 90

I

INUBUSE (M.)..... 28, 72, 99, 104
ISAKA (L.) ..... 143, 144
IYER (R. N.) ..... 92, 94

J

JENEY (A.) ..... 176, 178
JERZMANOWSKA (Z.) ..... 11
JOHNSON (E. L.) ..... 130
JOHNSON (G. F.)..... 33
JONES (W. N.) ..... 119
JONESCO (S.) 118, 120, 127, ..... 162, 163
JOSHI (P. C.)..... 94

K

KARSTENS (W. K. H.) 113, 118, ..... 126, 131
KARIMULLAH ..... 113
KARRER (P.) 4, 21, 36, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 49, 50, ..... 57, 59, 91, 114, 120, 144
KATIC (D. L.)..... 127, 129, 133
KEANE (J.) ..... 87, 91
KEEBLE (W.)..... 118, 119, 160
KEENAN (G. L.)..... 67
KEENER (A. F.) ..... 129
KERNER VON MARILAUM (A.).. 160
KHORANA (M. L.)..... 13, 179
KIBRICK (A. C.) ..... 172
KIMOTSUKI (K.) ..... 52
KIMURA (Y.) ..... 86
KLEIN (G.) ..... 4, 66
KNY (L.) ..... 160
KOCSIS (E. A.) ..... 62
KONDO (K.) ..... 99
KORNFELD (L.) ..... 94
KOROSSI (S.) ..... 178
KOSAKA (H.)..... 127, 129, 161
KOSTANECKI (V.) ..... 85, 98
KOZLOWSKI (A.) ..... 118
KREWSON (C. F.)..... 12, 171
KUHN (R.) ..... 180, 181
KUÏJPER (J.) ..... 147
KUILMAN (L. W.)... 131, 132, 162
KURODA (C.) ..... 15

L

LABORDE (J.) ..... 117
LAJOS (S.) ..... 52

Pages.

LAL (J. B.) ..... 111
LAUFER (S.) ..... 73, 75
LAURENT (E.) ..... 129
LAVOLLAY (J.), 113, 118, 167, ..... 168, 169, 170, 175
LAWRENCE (W. J. C.) 82, 125, ..... 138, 151, 154, 155, 161
LAZARUS (S.) ..... 94
LECHNER (F.) ..... 94
LECOQ (R.) ..... 168
LEDERER (E.) ..... 94
LEON (A.) ..... 103, 105
LEVY (L. F.)..... 17, 19, 103
LEWICKI (S.) ..... 7
LINSBAUER (L.) ..... 131
LIPMAA (T.) ..... 127, 132
LO ..... 174
LONGLEY (L. E.) ..... 133
LÖW (I.) ..... 181

M

MAC DOWELL (R. H.).... 103, 104
MACECK (C. B.)..... 58, 143
MAC IVOR ..... 173
MAHAL (H. S.).. 51, 86, 87, 91, 94
MAITRA (S. S.)..... 95
MAJOVSKI (G. S.)..... 172
MALLISON (H.) ..... 99, 140
MALMBERG (M.) ..... 168
MARCHLEWSKI (L.) ..... 52
MARHEINEKE (J.) ..... 147
MARINI BETTOLO (G. B.)... 72, 73
MARTIN (A. J. P.)..... 77, 82
MARTIN (G. J.).... 171, 174, 178
MASCRE (M.) ..... 12
MATULA (V. H.)..... 58, 143
MAZOUE (H.) ..... 168
MECHNER (J.) ..... 93
MEHLQUIST (G. A. L.)... 152, 154
MEHTA (C. R.) ..... 52
MESTER (L.) ..... 89, 93
de MEURON (G.) ..... 114
MIDDLETON (T. R.)..... 172
MIHAILESCU (G.) ..... 144
MIRANDE (M.) ..... 117
MITSUI (S.)..... 90, 93
MITTER (P. C.)..... 95
MIWA (T.) ..... 29
MÖBIUS (M.) ..... 146
MOEWUS ..... 180
MOLISCH (H.) 127, 130, 132, ..... 147, 162
MOMOSE (I.) ..... 15
MOORE (C. N.)..... 130
MORGAN (W. M.) ..... 96
MORTAROTTI (T. C.) ..... 171




Source : MNHN, Paris

Pages.

Motiwala (D. K.) ..... 13, 179
Mozgov (I. F.) ..... 177
Müller (F.) ..... 28
Müller, (H.) ..... 48
Müller Thurgau (H.)..... 129
Munch (J. C.) ..... 174
Munro (H. N.) ..... 173
Murti (V. V. S.)..... 179
Muschaweck ..... 173

N

Nadkarni (D. R.) ..... 86
Nagasaki (A.) ..... 51
Naghski (J.) ..... 12, 171
Nair (P. V.) ..... 103
Nakamura (H.) ..... 177
Nakazawa (K.) ..... 87
Narasimhachari (N.) ..... 90
Neelakantam (K.) ..... 62
Neumann (J.) ..... 168, 175
Nierenstein (M.) ..... 134
Niethammer (A.) ..... 67
Noack (K.)..... 119, 120, 128, 162
Nolan (T. J.) ..... 16

O

Okay (S.) ..... 8
O'Kelly (B. M.)..... 91
O'Sullivan (D.) ..... 91
Ota (T.) ..... 177
Overton (E.) ..... 117, 127, 129
Oyamada (T.) ..... 91

P

Palladin (W.) ..... 118, 162
Paris (R.) 4, 12, 172, 173, 174, 177
Parkes (M. W.)..... 170, 172
Parkin (J.) ..... 5
Parrot (J. C.)..... 168, 169
Patané (G.) ..... 13
Pauling (L.) ..... 45
Pearce (G. W.) ..... 130
Perkin (A. G.) ..... 75
Perkin (W. H.) ..... 98
Pew (J. C.) ..... 51
Pfeiffer (P.) ..... 75
Plaza de los Reyes (M.)..... 179
Plungian (M. B.) ..... 174
Pocchiari (F.)..... 73, 94
Politis (J.) ..... 118, 132
Pollard (A.) ..... 95, 170, 174
Porter (W. L.) ..... 76
Posternack (T.) ..... 103
Pratt (D.) ..... 101
Pratt (O. B.) ..... 143

Pages.

Price (J. R.) 7, 8, 23, 24, 46, ..... 63, 111, 151, 161
Prosche (G.) ..... 91
Pucher (G. W.) ..... 46, 63
Pucher (J. R.)..... 22
Pulley (G. N.)..... 48

Q

Quastel (J. H.)..... 73

R

Rabaté (J.)..... 4, 11, 12, 178
Rae (J.) ..... 76
Rai (H. S.) ..... 91, 94
Rajagopalan (S.) ..... 91
Rangaswami (S.)..... 62, 74, 93
Rao (K. V.) ..... 76
Rao (N. P.) ..... 75
Rao (P. S.)..... 4, 5, 52, 111, 179
Raunert (M.) ..... 175
Reddy (P. P.) ..... 52
Reger (M. W.) ..... 133
Reichel (L.)..... 93, 113, 126, 163
Reichstein (J.) ..... 49, 50
Reynolds (T. M.) ..... 15, 36
Rinehart (J. F.) ..... 173
Ritchie (E.) ..... 7, 139, 153
Roach (W. A.) ..... 58
Roberts (H. F.)..... 127
Robertson (A.) ..... 102, 105
Robeznieckes (I.) ..... 13
Robinson (G. M.) 7, 43, 76, 77, 82, 102, 121, 122, 124, .... 138, 140, 142, 144, 145, 161
Robinson (R.) 4, 7, 14, 15, 17, 19, 20, 22, 23, 24, 36, 43, 44, 46, 63, 64, 76, 77, 82, 87, 88, 89, 94, 95, 96, 98, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 113, 118, 121, 122, 123, 124, 126, 133, 138, 140, 142, 144, 146, ..... 151, 161, 163
Roche (M. N.) ..... 91
Rodney (G.) ..... 171
Rogers (130) ..... 130
Rose (E.) ..... 127, 133
Rosenheim (O.)..... 19, 120, 121
Row (L. R.)..... 62, 91
Russell (A.) ..... 86, 114
Rusznyack (I.) ..... 167
Rutzler (J. E.) 69, 70, 71, 123, 124, 125, 126, 128, 131, ..... 141, 144
Ryan (P. M.) ..... 91


Source : MNHN, Paris

Pages.

## S

Sachs (J.) ..... 129
Saiyad (I. Z.) ..... 86
Sakuma (I.) ..... 15
Sando (C.) ..... 119
Sannie (C.) ..... 12, 34, 51
Sasaki (H.) ..... 51, 86
Sastri (V. D. N.) ..... 87
Sathe (V. R.) ..... 94
Sato (S.) ..... 90
Saubermann (G. B. C.)..... 168
Scarborough (H.) ..... 169, 174
Schantl (E.) ..... 63
Schickle (R.)..... 93, 126
Schmidt (A. E.) ..... 168
Schmidt (O.) ..... 113
Schorr (L.) ..... 7
Schraufstatter (E.).... 73, 181
Schröder (H.) ..... 147
Schüdel (G.).. 17, 20, 22, 46, 77
Schulz (K. G.)..... 128, 130
Scott (J. A.) ..... 87
Scott Moncrieff (R.) 15, 36, ..... 82, 125, 142, 151, 154, 155
Segawa (H.) ..... 99
Seka (R.) ..... 91
Semmens (E. S.) ..... 130
Sen (K. N.)..... 8
Sen (P.) ..... 132
Seshadri (T. R.) 4, 5, 52, 62, 74, 75, 76, 87, 90, 91, 93, ..... 97, 98, 105, 111, 179, 180
Seuffert (R. W.) ..... 28
Sevestre (J.) ..... 169
Seybold (A.) ..... 161, 162
Shah (K. H.) ..... 94
Shah (R. C.) ..... 52
Shcheglova (O. A.)..... 162
Shear (G. M.) ..... 162
Shibata (K.).... 74, 143, 144, 145
Shibata (Y.) ..... 52
Shinoda (J.) ..... 71, 90
Shriner (R. L.) ..... 34, 95
Shröder (H.) ..... 147
Simmonds (W. H. C.)..... 33
Simonis (H.) ..... 110
Simpson (N. W.) ..... 95
Skarzynski (B.) ..... 53, 56
Smith (A. M.)' ..... 161
Smith (E. P.)..... 58, 143, 147
Smith (G. N.) ..... 171
Smith (J. H. C.)..... 162
Sokoray (L.) ..... 175, 176
Solacolu (T.) ..... 133
Sosa (A.) ..... 12, 34, 51, 74
Späth (E.) ..... 94
Sprengel (C. K.) ..... 163

Pages

Stähl (E.)..... 160, 161
Steinbrunn (G.) ..... 113
Steinegger (E.) ..... 4
Steudel (J.) ..... 93
Stiles (W.) ..... 163
Storck (A.) ..... 145
Streeter (L. R.) ..... 130
Strong (F. M.) ..... 21
Sturgess (V. C.).. 7, 8, 151, 155
Suter ..... 182
Swanson (A.) ..... 171
Swayne (V.) ..... 174
Szaplaki (S.) ..... 178
Szent-Gyorgzi (A.) 11, 163, ..... 165, 166, 167, 168, 172

## T

Tasaki (T.) ..... 52
Tatsita (H.) ..... 90
Tatuta (H.) ..... 86
Tauber (H.) ..... 73, 75
Taubock (K.) ..... 74
Teichmann (K.) ..... 6
Thiele (K.) ..... 93
Thimann (K. V.).... 126, 127, 131
Todd (A. R.) ..... 103, 104
Trikojus (V. M.)..... 176
Turner (J.) ..... 98
Tseng (K. F.) ..... 11

## U

Ungar (G.) ..... 173
Uri (J.) ..... 178

## V

Vairel (V.) ..... 172, 173, 174
Venkataraman (K.) 51, 86, .... 87, 91, 92, 94, 97, 98, 179
Venkateswarlu (V.) ..... 98
Vickery (H.)..... 22, 46, 63
Vignau (M.)..... 113, 118
Virkar (V. V.) ..... 87

## W

Wada (M.) ..... 15
Wawra (C. Z.)..... 169, 170
Weatherby (L. S.) ..... 74
Webb (J. L.) ..... 169, 170
Weber (H. M.) ..... 21
Wenders (S. H.) ..... 83
Wessely (F.) ..... 94
Wheeler (T. S.) 52, 85, 86, ..... 87, 91, 171

Source : MNHN, Paris

| | Pages |
|---|---|
| Wheldale-Onslow (M. W.) 4, ..... 118, 126, 128, 150, | 160 |
| White (D. E.) ..... 7, 139, | 153 |
| Wiesner (J.) ..... | 160 |
| Wiggin (W. W.) ..... | 145 |
| Wildi (B. S.) ..... | 33 |
| Willstaedt (H.) ..... | 16 |
| Willstäter (R.) 13, 14, 17, 18, 20, 34, 44, 49, 59, 60, 98, 99, 119, 124, 138, 140, 141, ..... 142, | 161 |
| Wilson (C. W.)..... 51, | 74 |
| Wise (E. C.)..... | 173 |
| Wolffe (J. B.) ..... | 174 |
| Wolfrom (M. L.) ..... | 33 |
| Worrel (C.) ..... | 171 |

| | Pages |
|---|---|
| **Y** | |
| Yamamoto (K.) ..... | 16 |
| Yen (Y.) ..... 49, | 50 |
| Yokoyama (K.) ..... | 48 |
| Yu (R. D.) ..... | 11 |
| **Z** | |
| Zacho (C.) ..... | 167 |
| Zador (G.) ..... | 62 |
| Zanoni (G.)..... 120, 132, 161, | 163 |
| Zemplen (G.) ..... 11, 89, | 93 |
| Zilva (S. S.)..... | 167 |
| Zimmerman (P. W.)..... | 180 |
| Zollinger (E. H.)..... 17, | 18 |


Source : MNHN, Paris

# TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.


Pages

## A

*Abrus precatorius* ..... 209
absorption lumineuse, 160 et suiv.
*Abutilon Avicennae* ..... 127, 129, 161, 162
acacétine..... 32, 88, 189
*Acacia* (bois) ..... 198
*Acacia* (rhamnoside)..... 196
*Acacia Catechu* ..... 113
— *decurrens* ..... 196
— *linifolia* ..... 196
acaciine ..... 33, 34, 189
*Acer circumlobatum*..... 228
— *ornatum* ..... 228
— *platanoïdes* ..... 162
— *quercus* ..... 133
acétique (acide) ..... 38
acides-phénol ..... 38
acrammérine ..... 209
activité optique ..... 51
adrénaline..... 168 et suiv.
*Aegilops* ..... 7
aesculine, voir esculine.
*Aesculus* ..... 109
*Afzélia* ..... 196
afzéline ..... 196
Airelle ..... 43, 228
alcalinité..... 44, 58, 144
algues ..... 8
Allan-Robinson (synthèse d') 88
*Allium Cepa* ..... 7, 198
alpinétine ..... 188
*Alpinia chinensis*..... 188, 195
— *japonica*..... 195, 223
*Alpinia officinarum*.... 195, 197
alpinone ..... 223
*Althaea rosea*..... 21, 60, 143
althéine ..... 21
aluminium (chlorure d')..... 50
amarbéline ..... 192
amarbélitine ..... 192
*Ambrosia artemisifolia*..... 199
— flavanoloside ..... 199
Amentales ..... 8
aminés (ac.) ..... 128
ampélopsine ..... 43, 232
*Ampelopsis*..... 119, 123, 127
*Ampelopsis hederacea* ..... 232
— *meliaefolia*.. 203, 223
— *quinquefolia* .... 232

Pages

ampéloptine ..... 223
amphotère ..... 14, 44
*Anagallis arvensis* ..... 153
*Andromeda japonica*.... 198, 199
*Andropogon Sorghum*..... 189
*Anemone hepatica*..... 228
*Anthemis nobilis*..... 189
*Anthraxon hispidus* ..... 191
antirrhinine ..... 119, 228
*Antirrhinum majus* ..... 14, 119, 150, 157, 189, 227, 228
*Aphloïa madagascariensis*... 208
aphloïol ..... 208
apigénidine..... 35, 36, 37, 226
apigénine ..... 30, 31, 32, 86, 119, 154, *189*
apigénol ..... 28
apiine ..... 33, 34, *189*
apiol ..... 33
*Arachis hypogaea*..... 224, 234
*Arbutus Unedo*..... 75, 211
*Arctostaphylos Uva-Ursi*..... 198
*Artocarpus integrifolia* ..... 122, 198, 217
ascorbique (ac.) ..... 164, 166, 175, 178, 179
asébotine ..... 89, 93
*Asperula* ..... 111
assimilation de $CO_2$ ..... 162
*Aster* ..... 43, 228
*Atriplex hortense*.... 21, 138, 233
Aubergine ..... 230
auranétine ..... 204
aurantine ..... 210
avicularoside ..... 199
Avoine ..... 119
*Awobana* ..... 230
*Azalea* ..... 134

## B

*Bauhinia reticulata* ..... 198
baïcaléidine ..... 99
baïcaléine.... 52, 74, 88, 99, *188*
baïcalinase ..... 29
baïcaline ..... 29, 34, 74, *188*
Baker-Venkataraman (réarrangement de) ..... 86, 92
*Baptisia tinctoria* ..... 214
bathochrome (effet) ..... 55, 61


Source : MNHN, Paris

| | Pages |
|---|---|
| *Bégonia* | 66, 128 |
| *Belamcanda chinensis* | 215, 217 |
| belamcangénol | 217 |
| *Bellis perennis* | 146 |
| benzalcoumaranones | 108, 110, 111 |
| benzoïque (ac. para-hydroxy) | 35, 36, 38, 39 |
| benzopyrylium | 31, 35, 45 |
| *Berberis* | 162 |
| *Beta vulgaris* (betterave) | 7, 20, 22, 46, 63, 233 |
| bétanidine | 23, 46, 47, 63, 233 |
| bétanine | 22, 64, 102 |
| *Betula verrucosa* | 200 |
| Bigaradier | 219 |
| *Bignonia Chica* | 226 |
| biochanine A | 34, 215 |
| B | 218 |
| C | 218 |
| biosides | 43 |
| Blé italien | 198 |
| Bleuet | 14, 43 |
| *Blumea erianthea* | 204 |
| bombichlorine | 9 |
| borique (ac.) | 51 |
| *Bougainvillea* | 21, 23, 233 |
| bougainvilléidine | 46, 63, 64, 233 |
| Bonleau | 189 |
| Bouton d'or | 198 |
| Brassica | 129 |
| brésiline | 108, 110, 115 |
| *Buddleia variabilis* | 210 |
| buddléoflavonol | 210 |
| buddléoflavonoloside | 28, 210 |
| *Bupleurum falcatum* | 199 |
| *Butea frondosa* | 111, 122, 219 |
| — *superba* | 219 |
| buléine | 110, 111, 112 |
| butine | 49, 62, 74, 90, 112, 219 |
| butrine | 33, 34, 112, 219 |


## C


| | Pages |
|---|---|
| Cacao | 228 |
| caesioside | 190 |
| *Calceolaria hybrida* | 132 |
| callistéphine | 14, 17, 20, 43, 77, 79, 227 |
| *Callistephus* | 152, 227 |
| calycoptérine | 13, 88, 179, 203 |
| *Calycopteris floribunda* | 13, 203 |
| Calystegia flavonoloside | 196 |
| *Calystegia japonica* | 196, 198 |
| camérine | 234 |
| campanula | 146 |
| cannabiscitrine | 203 |
| Canne à sucre | 15, 230, 234, 235 |
| *Capparis spinosa* | 199 |
| *horrida* | 147 |
| *Capsella bursa pastoris* | 191 |
| Capucine | 7 |
| carajurilline | 226 |
| carajurine | 226 |
| carthamidine | 221 |
| carthamoside | 221 |
| *Carthamus tinctorius* | 221 |
| *Cassia angustifolia* | 196 |
| catéchols 108, 110, 113, 114, 118, 125, 126, 164, 168, 175, 178 | |
| Céleri | 189 |
| *Celosia cristata* | 21, 138, 233 |
| — *plumosa* | 64 |
| *Centaurea* | 138, 147, 190, 208 |
| centauréidol | 208 |
| centauréine | 28, 208 |
| *Cercidiphyllum japonicum* | 224 |
| *Cercis canadensis* | 198 |
| *Chaerophyllum sylvestre* | 191 |
| Cerise | 43 |
| chaerophylline | 191 |
| chalcones 86 et suiv., 110, 112, 169 et suiv. | |
| *Chamomilla* | 189 |
| champignons | 8 |
| *Chanu* | 215, 218 |
| *Cheiranthus Cheiri* | 151, 154 |
| Chenopodium (huile de) | 179 |
| *Chlamydomonas* | 180 |
| *Chlorophora tinctoria* | 198 |
| chlorophylle | 132 et suiv. |
| Chou rouge | 16, 38, 43, 128, 229 |
| chromanne 27, 30, 35, 108, 109, 115 | |
| chromanone | 30 |
| chromatographie | 21 et suiv. |
| chromatographie sur papier | 81 et suiv. |
| chromones | 30, 110, 111 |
| chrysanthémine 14, 43, 79, 140, 228 | |
| *Chrysanthemum* | 14, 129, 189, 191, 228 |
| Chrysanthemum (glucoside) | 191 |
| chrysidinine | 61 |
| chrysine | 34, 48, 50, 86, 88, 187 |
| chrysoériol | 191 |
| cinnamique (ac. 3-5-diméthoxy) | 43 |
| cinnamique (ac. p.hydroxy) | 35, 36, 43 |
| cinnamique (ac.) | 43 |
| citrifoliol | 51, 220 |
| citrifolioside | 12, 220 |
| citrine 11, 13, 51, 166 et suiv., 177, 178, 179 | |
| citronétine | 90, 220 |
| citronine | 221 |


Source : MNHN, Paris

Pages

*Citrus*.... 11, 109, 166, 174, 210
*Citrus Aurantium* ..... 146
*Citrus decumana* ..... 219
— *deliciosa* ..... 201
— *grandis* ..... 219
— *Limon* ..... 221
— *nobilis* ..... 192, 201
— *paradisi* ..... 219
— *poonensis* ..... 222
— *trifoliata* ..... 12, 220
*Cobaea scandens* ..... 127
*Coleus* ..... 141
Conifères ..... 8
*Conium maculatum* ..... 191
co-pigments ..... 44, 77, 140, 141, 145, 155, 157
Coquelicot ..... 14
coréopsine ..... 111, 112
*Coreopsis grandiflora* 110, 111
— *grandiflora* 110, 112, 222
*Corydalis cava* ..... 228
*Corylus*..... 161, 162, 203
*Cosmos bipinnatus*..... 189, 199
— *sulphureus* ..... 111
cosmosiine ..... 189, *199*
Coton ..... 198, 210
coumarines ..... 108, 111
coumarique (ac.) ..... 43
*Cralaegus* ..... 129
crocétine ..... 180
crocine ..... 180
*Crocus*..... 181, 196, 200
Crucifères ..... 235
*Cucurbita* ..... 129
curcumine ..... 51
*Cuscuta reflexa* ..... 192
cyanhydrique (ac.) ..... 33
cyanidine ..... 7, 8 36 à 40, 43, 57, 59, 60 à 62, 76 à 80, 82, 99, 101 à 104, 113, 114, 118, 119, 121, 122, 125, 127, 138 à 140, 142, 144, 145, 152 à 158, ..... 227, 234
cyanidine (ester méthylique). 229
cyanine ..... 15, 21, 41, 43, 77, 79, 82, ..... 105, 141, 142, 156, 228
cyanomaclurine 122, 123, 124, *217*
Cyclamen ..... 43, 232
cyclamine ..... 43, 232
*Cynomorium coccineum*..... 234
*Cytromyces* ..... 209

D

Dahlia 7, 14, 66, 82, 151, 154, ..... 158, 189, 191

Pages

daidzéine ..... 94, *213*
daidzine ..... 34, *213*
*Daphne Genkwa* ..... 189, 190
daphnétine ..... 109
*Daliscu cannabina* ..... 195
datiscéine ..... 195
datiscine ..... 195
Datura ..... 147, 162
delphine ..... 15, 229
delphinidine 7, 8, 21, 22, 36, 37, 38, 40, 58, 59, 60, 62, 76 à 80, 99, 101, 102, 114, 119, 138 à 140, 142, 144, ..... 145, 152 à 158, 229
delphinine ..... 36, 229
*Delphinium Consolida* ..... ..... 119, 139, 145, 196, 229
*Delphinium zalil* ..... 200
*Denda noiro* ..... 195
*Derris* ..... 96
derrilol ..... 96, 97
desméthoxymatteucinol.. 51, 222
dés-o-méthylicariine ..... 201
*Dianthus* ..... 138
*Dianthus barbatus* ..... 154
— *Caryophyllus*.. 152, 154
diastases ..... 29
*Diervilla coraeusis* ..... 132
— *Lonicera* ..... 129
*Digitalis lutea* ..... 177
— *purpurea*..... 177, 191
— *Thapsi* ..... 203
digitoflavone ..... 177
digitoflavonoside ..... 191
diglucosides ..... 43
dihydroxyflavone ..... 5, 187
diméthylscutellaréine ..... 190
diosmétine ..... 191
diosmine ..... 33, 34, *191*
Douglas-fir ..... 223
Drosera ..... 227
*Drosera rotundifolia* ..... 227

E

Edelweiss ..... 146
Eijitsu du Japon (Rosa *multiflora*) ..... 196
elliptol ..... 96, 97
émulsine ..... 29
épicatéchols 113, 118, 168 et suiv.
*Epidemium macranthum*..... 201
Epinard ..... 234
Epis d'orge ..... 234
épistasie ..... 154, 155
Equisetum arvense (diglucoside) ..... 196
*Equisetum arveuse* ..... 196


Source : MNHN, Paris

| | Pages |
|---|---|
| *maximum* | 211 |
| équisporol | 75, *211* |
| équisporonoside | 211 |
| équisporoside | 211 |
| *Eranthemum* | 132 |
| érianthine | 204 |
| ériodictyne | 166 à 175 |
| ériodictyol | 11, 90, 164, 166-172, 221 |
| ériodictyolrhamnoside | 221 |
| *Eriodictyon angustifolium* | 221 |
| — *californicum* | 221 |
| — *glutinosum* | 192, 221 |
| *Eriostemones* | 8 |
| *Erytrophleum guineense* | 12, 211 |
| esculéline | 109, 170, 171 |
| esculine | 140, 170, 171 |
| *Eucalyptus macrorhyncha* | 199 |
| — *marginata* | 121 |
| — *youmani* | 199 |
| *Euphorbia longana* | 198 |
| *Euphorbia thymifolia* | 189 |
| euxanthone | 115 |
| *Evonymus* | 124 |

**F**

| | |
|---|---|
| *Fagopyrum esculentum* | 126, 131 |
| *Fagus sylvatica* | 162 |
| ferments oxydants | 126 et suiv. |
| ferriques (sels) | 50 |
| *Fève Tonka* | 109 |
| fisétine | 49, 51, 114, *197* |
| fisétinidine | 122 |
| flavanone | 48 |
| flavone | 5, 48, 53, 187 |
| flavonols | 48 |
| flavylium (sels de) | 14, 61 |
| Flor de Manita | 226 |
| fluorescence | 49, 62 |
| formononétine | 94, *213* |
| *Forsythia* | 124, 175, 176 |
| Forsythiaflavonoloside | 199 |
| *Forsythia pendula* | 198 |
| — *suspensa* | 199 |
| Fougères | 8 |
| *Fragaria chiloensis* | 227 |
| — *vesca* | 227 |
| fragarine | 43, 227 |
| Fraises | 43, 227 |
| *Fraxinus* | 109, 111 |
| fukugétol | 209 |
| furanoflavones | 97 |
| furanoisoflavones | 96 |
| Fuchsia | 140, 180 |
| fusion alcaline | 29, 38, 49 |
| fusline (fustoside) | 197 |
| fusto-tannoside | 197 |

**G**

| | |
|---|---|
| galactosidylquercétine | 199 |
| galangidine | 99 |
| galangine | 87, 99, 179, *195* |
| *Galega officinalis* | 191 |
| galutéoline | 191 |
| *Garcinia ovalifolia* | 209 |
| — *spicata* | 209 |
| *Gardenia lucida* | 204 |
| gardénine | 204 |
| gênes | 150 et suiv. |
| *Genista tinctoria* | 191 |
| génistéine | 32, 74, 95, *213* |
| génistine | 34, *213* |
| genkwanine | 88, 190 |
| *Gentiana* | 147 |
| *Gentiana acaulis* | 230 |
| — *vulgaris* | 230 |
| Gentiane | 115 |
| gentianine | 230 |
| gentisine | 115 |
| Geranium | 130, 146 |
| *Gesnera fulgens* | 226 |
| gesnéridine | 226 |
| gesnérine | 226 |
| ginkgétine | 33, 208 |
| ginkgo | 208 |
| *Gleditschia monosperma* | 201 |
| — *triacanthos* | 209 |
| *Gloxinia hybrida grandiflora* | 132 |
| *Glycina hispida* | 235 |
| glycuronique (acide) | 29 |
| *Glycyrrhiza glabra* | 219 |
| Golden Rod | 198 |
| gossyfulvine | 210 |
| gossypétine 52, 62, 75, 76, 179, *202* | |
| gossypétone (réaction de la) | 75 |
| gossypine | 202 |
| gossypitrine | 34, 202 |
| *Gossypium herbaceum* | 201, 202, 228 |
| — *hirsutum* | 198, 199, 202 |
| — *indicum* | 201 |
| — *uppam* | 202 |
| gossypol | 176, 177 |
| Grape-fruit | 219 |

**H**

| | |
|---|---|
| *Helianthus annuus* | 199, 229 |
| hématoxyline | 108, 110, 115 |
| *Hæmatoxylon Campechianum* | 115, 203 |
| *Heracleum Spondylium* | 174 |
| herbacétine | 52, 62, 75, 76, 88, 179, *201* |
| herbacitrine | 34, 201 |


Source : MNHN, Paris

Pages

lespedeline (lespédétol)..... 11, 31, 72, 74, 166, 176, 178, ... ... ... 181, *221*
lespedrine 11, 33, 34, 67, ... ... 93, 166-175, 181, 222
lobosecine ... ... 88, *204*
lobosecine ... ... 228, *230*
lolosecitrine ... ... ... 204
*Hibiscus cannabinus* ... 203
*esculentus* ... 202
*mutabilis* ... 132, 147
*Sabdariffa* ... 202, 204, 209, 228, 230
*rufifolium* ... 202
hirsutidine 37, 59, 60, 80, 102, ... ... 104, 139, 232
hirsutine ... 12, 82, 232
homoériodictyol ... ... 86, 90, 172, 178, *221*
homovitexine ... 224
*Hordeum* ... 119
Hortensiaflavonoside ... 196
Houldon (feuilles) ... 198
*Houttuynia cordata* ... 177, 198
*Humulus japonicus* ... 191
hyaluronidase ... 171 et suiv.
*Hydrangea* (Hoclensia) ... ... ... 144-145, 196
hydrolyse chimique 27 et suiv., 36
hydroxyacetophénone ... 28
hydroxyfisétine ... 198
hydroxyflavones ... 187
*Hyoscyamus niger* ... 162
hyperéroside ... 62, *176*
*Hypericum crispum* ... 62
*perforatum* 11, 176, 199
hyperine ... 11
hyperinegalactoside ... 199
hypsochrome (effet) ... 55
*Hyssopus* ... 191

I

icariine ... 201
icariine ... 201
idaeine ... 14, 43, 228
incarnadrine ... 199
indigo ... 1
*Indigofera erecta* ... 196
insectes ... 8
*Ipomoea Leeri* ... 147
*Ruxu* ... 234
iridine ... 34, 215
irigénine I ... 215
— II ... 215
*Iris florentina* ... 215
— *germanica* ... 120, 215
— *japonica* ... 232

Pages

— *pallida* ... 215
*tectorum* ... 215
— *watti* ... 217
isoasébotine ... 93
isocarthamidine ... 221
isocarthamoside ... 221
isoderritol ... 96-97
isogenistéine ... 214
isogénistine ... 214
isokaempféride ... 197
isoosajine ... 217
isoquercitrine ... 198
isorhamnéline ... 99, 181, *200*
isorhodéoglucose ... 41
isorhodéose ... 41
isosacranécine ... 224
isosakuranéline... 32, 34, 90, *220*
isosakuranetol gauche... 220
isosalipurposide ... 93, 219
isoshéhkangénine ... 217
isoshéhkanine ... 217
izalpinine ... 88, 195

J

Jacinthe bleue ... 230

K

kaempféride ... 32, 197
kaempférine ... 196
kaempféritrine ... 34, 196
kaempféritroside ... 48
kaempférol 32, 51, 62, 88, ... ... 119, 154, 179, 181, *195*
kanujine ... 202
Kaoliang ... 199
karanjine ... 32, 97-98
karanjique (acide) ... 98
karanjol ... 98
*Katsura* ... 224
katsuranine ... 224
kéracyanine ... 14, 43, 228
Kijitsu ... 219
kikokumétol ... 220
Kuroniame ... 228

L

*Lamium purpureum* ... 6
*Lantana Camara* ... 234
*Larrea divaricata* ... 210
*Lathyrus odoratus* ... ... 139, 151, 152, 155-158
leptosidine ... 110-112
leptosine ... 110-112
*Lespedeza cyrtobotrya*... 196, 221
lespidine ... 196


Source : MNHN, Paris

Pages

leucoanthocyanosides ..... 34, 58, 69 à 71, 120 et suiv., ..... 130, 131, 158, 163
lignines ..... 114
Lilas ..... 131
*Lilium candidum* ..... 130, 200
*Linaria genistifolia* ..... 191
— *vulgaris*... 189, 190, 192
linarine ..... 189
*Linum usitatissimum* ..... 147
liquiritigénine ..... 219
liquiritine ..... 34, *219*
*Lonicera japonica* ..... 191
lotoflavine ..... 191
lotoflavonol ..... 33
*Lotus arabicus* ..... 191
lotusine ..... 34, 191
lutéine ..... 33
lutéoline 50, 86, 119, 125, ..... 155, 168, 177, *190*
luteoline (monoarabinoside).. 191
— galactoside ..... 191
*Lycopersicum esculentum*.... 5
*Lycoris radiata* ..... 228

**M**

*Machura pomifera* ..... 217
*Macpalxochitl* ..... 226
*Magnolia Kobus* ..... 199
*Mahonia* ..... 66
Maïs ..... 198, 228
malonique (acide) .... 35, 36, 43
*Malus pumila* ..... 162
*Malva arboraea* ..... 231
malvidine (syringidine) 43, 60, 77 à 80, 102, 103, 138, ..... 139, 156, *231*
malvine ..... 14, 39 à 42, 61, 77, 80, 82, 155, *231*
malvone ..... 42, 43
Mandarine ..... 200
Marron d'Inde ..... 198
*Matteucia orientalis* ..... 222
matteucinol..... 31, 51, 86, 222
mauritinine ..... 230
mécocyanine ..... 14, 43, 58, 77, 79, 104, 141, 143, 228
mécopélargonidine ..... 227
mélanines ..... 2
*Melia Azadirachta florida*.... 210
*Melicope ternata*..... 204, 210
Melilot ..... 111
*Melilotus* ..... 196
méliternatine ..... 209
méliternine ..... 204
*Melittis* ..... 111
*Menthacrispa* ..... 191

Pages

*Meratia praecox* ..... 200
mératine ..... 200
méthylgénistéine ..... 95, 215
8-méthylisogénistéine ..... 215
méthylisogénistine ..... 215
méthoxybutol ..... 222
méthoxytriméthylbutol ..... 222
*Mirabilis Jalapa* ..... 151
*Monarda didyma* ..... 43, 227
monardéine ..... 43
monardine ..... 41
monogalactosides ..... 43
monoglucosides ..... 43
morine ..... 62, 63, 168, 175, 177, 181, *198*
morine (diméthyléther) ..... 210
morinidine ..... 99, 123, *198*
*Morus tinctoria* ..... 198
multiflorine..... 33, 34, 196
Mûres ..... 16
Mûrier ..... 9, 198, 228
*Muscari racemosum* ..... 229
*Myosotis sylvatica* ..... 146
*Myrica Gale* ..... 203
— *Nagi* ..... 203
— *rubra* ..... 203
myricétine ..... 48, 49, 99, 114, 119, 175, 177, 179, *203*
myricitrine ..... 203

**N**

naphtoflavone ..... 180
naphtohydroquinones ..... 105
naringénine ..... 32, 51, 62, 89-90, 172, 175, *219*
naringine (naringoside) 33, 34, 48, 67, 93, 168, 173, 178, *219*
négrétine ..... 41, 232
néohespéridine ..... 222
néolinaroside ..... 192
Nerprun ..... 231
nimbicétine ..... 210
nimbostérine ..... 210
nobilétine ..... 192
norkanujine ..... 202
Norsantal ..... 214
*Nothofagus Dombeyi* ..... 223

**O**

oenine ..... 19, 20, 21, 39, 43, 77, 80, 103, 140, 141, *231*
*Olea europaea* ..... 229
Olive ..... 229
ononine ..... 93, 213
*Ononis spinosa* ..... 213
oranges ..... 13, 204, 235


Source : MNHN, Paris

Pages

*Orchis* ..... 111, 180
Orge ..... 234
orobol ..... 214
*oroboside* ..... 215
*Orobus tuberosus* ..... 215
oroxyline ..... 189
*Oroxylum indicum* 187, 188, 189
*Oryza sativa*..... 161, 229
Osaje-Orange ..... 217
osajine ..... 33, *217*
*Oxalis rerum* ..... 209
oxonium (sels d')..... 14, 44, 45, 57, 58, 59, 66, 133, 163
oxyapiine méthyléther..... 191
oxycoccicyanine ..... 43, *231*
*Oxycoccos marrorarpus* .... 231
oxydases ..... 153, 164

P

*Paeonia albiflora*.. 132, 162, 195
paeonidine 36, 37, 39, 43, 57 à 60, 77 à 79, 99, 102, 138, ..... 139, 156 *230*
paeonine ..... 14, 21, 41, 43, 77, 79, 82, *231*
*Papaver alpinum* ..... 137, 233
— *audicaule* ..... 233
— *Rhoeas*, 129, 143, 227, 228
Papillons ..... 2, 8
Paprika ..... 166
*Pardanthus chinensis* ..... 215
partage (méthode de)..... 17
patulétine ..... 88, *202*
pectolinarigénine ..... 192
pectolinarine ..... 192
pélargonidine 7, 8, 36, 37, 38, 43, 57 à 62, 77 à 79, 99, 101 à 103, 105, 119, 138 à ..... 143, 152 à 158, 178, *226*
pélargonine.. 43, 77, 79, 82, 227
Pelargonium écarlate ..... ..... 43, 60, 66, 138, 227
*Pellogyne porphyrocardia*... 122
peltogynol ..... 122, 124
pentose-glucosides ..... 43
*Perilla nankinensis*..... 161, 162
— *oryzoïdes* 43, 162, 228, 230
périllanine ..... 43, 230
peroxydases ..... 164, 168
*Persica vulgaris* ..... 222
*Persicaria hydropiper* ..... 200
persicarine ..... 200
persicoside ..... 222
Persil ..... 189
Pétunia ..... 233

Pages

pétunidine 37, 38, 58, 59, 76, 78, 80, 102, 139, 144, 155, ..... 156, 233
pétunine ..... 14, 233
pH ..... 141-143, 155
*Phaebilis Nil*..... 157, 227, 231
*Phaseolus* ..... 174
*Phaseolus multiflorus*..... 151
— *vulgaris* ..... 199
phlobaphène ..... 114, 234
phlobatanins ..... 108
phloracétophénone (rhamnoglucoside) ..... 28
phlorétine.... 89, 110, 112, 170
phlorizine 28, 89, 93, 110, 112, 170
Phlox ..... 138
*Phlox Drummondi* ..... 154
phloroglucinol ..... 38, 39
phloroglucinol diglucoside... 28
phlorozide ..... 28
phosphatases ..... 178
photosynthèse..... 132 et suiv.
picrocrocine ..... 180
pigments animaux ..... 2
— anthraquinoniques. 3
— caroténoïdes ..... 2
— jaunes de Tswett.. ..... 69, 70, 71
— porphyriques ..... 2
— puriques ..... 2
— tétrapyrroliques ... 3
— xanthoniques ..... 3
pinobanksine ..... 223
pinocembrine ..... 188
pinostrobine ..... 188
*Pinus banksiana* ..... 223
*Cembra* ..... 188
— *Strobus*..... 187, 188, 219
— *Toringo* ..... 187
*Pistacia Lentiscus* ..... 114, 203
Pivoine ..... 43, 198
polarographique (analyse)... 73
*Polygala amara* ..... 233
*Polygonum avirulare*.... 196, 199
— *Hydropiper* ..... 200
*Polystictus sanguineus*.... 8, 209
pomiférine ..... 33
pomme Grimes Golden..... 228
— Winnesap ..... 228
— de terre, 38, 41, 232, 234
poncirine ..... 224
*Poncirus trifoliata* ..... 224
*Pongamia glabra* ..... 202
ponkanéline ..... 222
pratol ..... 88, 188
Primevère ..... 43
primétine..... 49, 87, 88, 188


Source : MNHN, Paris

Pages

primevérosine ..... 190
*Primula denticulata* ..... 5, 187
— *florindae* ..... 187
— *hirsuta* ..... 139, 232
— *imperialis* ..... 187
— *integrifolia* ..... 231
— *modesta* ..... 188
— *sinensis*.... 152, 153, 155
*Primula verticillata* ..... 187
— *viscosa* ..... 231
primulétine ..... 187
protocatéchique (acide)... 43, 49
prunétine ..... 32, 94, *214*
prunitrine ..... 34, *214*
prunicyanine ..... 228
*Prunus avium* ..... 214
— *emarginata* ..... 214
— *Puddum*..... 214, 220
— *serotina* ..... 199, 223
— *serrulata* ..... 220
— *spinosa* ..... 196, 228
— *geddoensis* ..... 220
prunusétine ..... 214
*Pseudaegle trifoliata* ..... 220
pseudobaptigénine ..... 94, *214*
pseudobaptisine ..... 214
*Pterocarpus santalinus*..... 215
*Pueraria hirsuta* ..... 196
Pueraria (rhamnoside)..... 196
*Punica Granatum* ..... 227
punicine ..... 227

## Q

*Quebracho Colorado*..... 114, 197
quercétagétine.. 34, 48, 179, 201
quercetagitrine ..... 202
quercétine (quercétol) 11, 28, 29, 33, 52, 62, 67, 73, 75, 76, 99, 113, 119, 125, 141, 154, 158, 164, 167, 168, 171 ..... 172, 176 à 179, 181, *198*
quercétine (4'méthyléther)... 200
quercimératrine ..... 34, *119*
quercitrine... 6, 28, 51, 67, 166, 167, 172, 173, 175 à 178, *198*
quercitroside ..... 48, 168
quercituron ..... 199
*Quercus pedunculata* ..... 134
— *tinctoria* ..... 198
quinoïde (structure).. 44, 56, 143

## R

Raisins..... 43, 129, 232
*Raphanus sativus* ..... 235
réactif de la cyanidine 79 et suiv.
— de la delphinidine 79 et suiv.

Pages

réaction de Bargellini.... 71, 72
— Blaschko ..... 76
— Bose ..... 73
— la gossypétone..... 75
— Marini - Bettolo et Ballio ..... 73
— Perkin ..... 75
— Quastel ..... 73
— Shinoda ..... 71, 72
— Sosa ..... 74
— Tauber et Laufer 73, 75
— de Wilson ..... 74
*Reseda luteola* ..... 177, 191
résistance capillaire.. 167 et suiv.
résomorol ..... 195
résonance ..... 45
résorcine ..... 49
*Reynoutria japonica*.... 198, 199
rhamnazine ..... 88, 181, *200*
rhamnétine ..... 99 168, 172, 175, 176, 178, 181, *200*
rhamnilline ..... 99
rhamnocitrine ..... 88, 197
rhamnodiastase ..... 29
rhamnoflavonoside ..... 12
rhamnoglucoside ..... 11, 33, 43
*Rhamnus catharticus* 196, 197, 200
— *infectorius* ..... 200
— *tinctorius* ..... 200
— *utilis* ..... 29
*Rhododendron* (glucoside)... 199
— *flavum* ..... 199
— *obtusum* .... 198
*Rhus Coriaria* ..... 203
— *Cotinus*..... 197, 203, 223
— *glabra* ..... 133
— *Metopium* ..... 203
— *rhodanthema* ..... 197, 223
— *succedanea* ..... 197, 223
*Ribes sanguineum* ..... 16, 228
Ricin ..... 6
Riz pourpre ..... 229
robinétine ..... 49, 88, *201*
Robiniaflavanoside ..... 209
*Robinia pseudacacia* ..... 189, 196, 201, 209
robinine ..... 33, 34, *196*
robinoside ..... 48
*Rodosphoera rhodanthema*... 201
*Rosa* ..... 129
*Rosa Gallica rubra* ..... 198
— *multiflora* (*Eijitsu*).... 196
Rose ..... 66, 142
roténone ..... 96
Rouge de Cacao..... 223
— de Chica ..... 226
rougissement automnal..... 8


Source : MNHN, Paris

Pages

rubrobrassine ..... 43, *229*
*Rubus Chamaemorus* ..... 234
— *fruticosus* ..... 6
*Ruta graveolens*.... 174, 181, 199
rutine (ruloside) 11, 12, 13, 27, 28, 29, 33, 67, 76, 141, 168, 170 à 175, 177, 178, ..... 181, *199*
rutinose ..... 11, 33

**S**

sabdarétine ..... 209
sabdaritrine ..... 209
Safran ..... 180
Safran (glucoside) ..... 200
safranal ..... 180-181
sakuranétine..... 72, 90, 93, 220
sakuranine ..... 34, 181
salinigroflavonol ..... 210
salinigroflavonoside ..... 210
salipurposide ..... 93, 219
*Salix roesia* ..... 190
— *purpurea* ..... 219
*Salvia verbineu* ..... 43, 227
— *pulens* ..... 15, 141, 229
— *prutensis* ..... 229
*splendens*... 43, 153, 227
Samagoura ..... 208
*Sambucus* ..... 129
*Sambucus canadensis* ..... 199
— *nigra* ..... 174, 228
Santal ..... 215
*Sapium sebiferum* ..... 198
*Saponaria officinalis* ..... 224
*Sarothamnus scoparius*.. 177, 199
Sarrazin ..... 12, 174, 199
*Schwenkia americana*..... 208
schwenkiol ..... 208
schwenkioside ..... 208
scoparoside ..... 173, 199
scorbut ..... 166 et suiv.
*Scrophularia nodosa* ..... 191
*Scutellaria ullissima* ..... 190
— *baïcalensis* 29, 188, 190
— *volumnae* ..... 188
scutellaréine ..... 190
scutellarine ..... 29, *190*
Seigle ..... 119
sené ..... 196
Shiso ..... 15, 43, 228
*Silene inflata* ..... 146
— *rupestris* ..... 146
sinapique (acide) ..... 43
Soja ..... 7, 215
*Soja glycine* ..... 228
— *hispida*..... 213, 214, 215

Pages

*Solanum Metongena* ..... 230
— *tuberosum*..... 7, 174
Solidago ..... 198
*Sophora japonica* 11, 196, 19, 214
sophorabioside ..... 213
sophoraflavonoside ..... 13, *196*
sophoricoside ..... 11, 13, *213*
*Soryhum saccharatum*..... 234
spiracoside ..... 199
Spirée ..... 199
*Spiroulela oligorrhiza* ..... 127
*Streptocarpus* ..... 138, 139, 141, 151, 152, 153, 155-156
strobopinine ..... 31, 219
suc cellulaire ..... 5
sulfites ..... 60
Sumac ..... 198
*Suurtzia madagascariensis* 13, 208
swartziaflavonoside ..... 208
swartziol ..... 208
*Symphitum officinale*..... 227
syringidine (malvidine) 37, 39, 40, 42, 58, 59, 138, 155, 156, *231*
syringique (acide).... 39, 40, 42

**T**

Tabac..... 12, 174, 198, 234
*Tagetes erecta* ..... 202
— *patula* ..... 202, 203
takadiastase ..... 29
taliflavonol ..... 211
taliflavonoloside ..... 211
*Tamarix africana* ..... 211
— *gallica* ..... 211
Tambul ..... 203
tambulétine ..... 203
tambuline ..... 10, 203
tangérétine ..... 88, 201.
tanins..... 108, 113, 117-118
tatoïne ..... 214
taxifoline ..... 51, 223
tectochrysine ..... 51, 188
tectoridine ..... 215
tectorigénine ..... 215
termones ..... 180
ternatine ..... 209
Thé (feuilles) ..... 198
Thé vert ..... 198
*Theobroma Cacao* ..... 224
*Thespesia populnea* ..... 201
*Thevetia nereifolia* ..... 200
*Thypha angustata* ..... 200
Tomate ..... 174, 199
toringine ..... 93, 187
toxicarol ..... 96-97
transpiration ..... 160-161


Source : MNHN, Paris

| | Pages |
|---|---|
| Trèfle blanc | 199 |
| tricine | 88, 192 |
| trifolline | 199 |
| *Trifolium incarnatum* | 199 |
| — *pratense* | 188, 200 |
| *Trillium* | 119 |
| *Trillicum dicoccum* | 192 |
| *Tropaeolum* | 130, 142 |
| tubérine | 234 |
| *Tulipa* | 8 |

**U**

| | |
|---|---|
| *Ulex europaeus* | 209 |
| ulexogenol | 209 |
| uliginosine | 232 |
| ultra-violets (rayons) | 32 |
| ombelliférone | 109 |
| *Uvaria Gambir* | 113 |

**V**

| | |
|---|---|
| *Vaccinium uliginosum* | 232 |
| vanillique (acide) | 39 |
| *Verbena* | 143, 152-154, 158 |
| Verge d'or | 198 |
| Vesce écarlate | 230 |
| vicine | 230 |
| vicinine | 36 |
| *Victoria regia* | 120 |
| Vigne (feuilles) | 198 |
| *Vinca major* | 196 |
| — *minor* | 196 |
| *Viola odorata* | 147 |
| — *tricolor* | 6, 43, 230 |
| violanine | 14, 43, 230 |
| vitamine B | 176 |
| — C | 166 à 173 |
| — D | 173 |
| — K | 173 |
| — P | 166 à 175 |
| *Vitex littoralis* | 224 |
| vitexine | 224 |
| *Vitis hypoglauca* | 232 |

**W**

| | |
|---|---|
| wharangine | 210 |
| Winnesap apple | 17 |
| wogonidine | 99 |
| wogonine | 49, 52, 88, 99, 190 |

**X**

| | |
|---|---|
| xanthones | 108, 110, 114, 115 |
| xanthorhamnine | 34, 200 |

**Z**

| | |
|---|---|
| *Zanthoxylum acanthopodium* | 10, 203 |
| *Zea* | 154 |
| *Zea Mays* | 198 |
| *Zinnia elegans* | 138, 189 |


Source : MNHN, Paris

# TABLE DES MATIÈRES.


Pages

I. **Généralité.** — La pigmentation dans le règne végétal et le règne animal. Les pigments végétaux : flavones et anthocyanes.. 1

II. **Localisation. Distribution.** — État du pigment dans la plante ; distribution histologique ; répartition dans les organes végétaux. Existence des flavones dans le règne animal..... 5

III. **Isolement et préparation.** — Quelques exemples d'extraction de flavones. Préparation des anthocyanes ; méthodes de WILLSTÄTER, d'ONSLOW, etc. ; méthode de partage entre solvants non miscibles ; chromatographie ; cas des pigments azotés.. 10

IV. **Constitution.** — Squelette fondamental des pigments flavoniques. Hydrolyse des hétérosides — l'aglycone, sa constitution — constitution de l'hétéroside.

Constitution des pigments anthocyaniques. — Hydrolyse. — Les anthocyanols : fusion alcaline, décomposition par la baryte, oxydation par $H_2O_2$. — Les anthocyanosides. — Analyse : méthode de KARRER. — Classification des anthocyanosides. Structure. — Pigments azotés ..... 27

V. **Propriétés physiques et chimiques.** *Flavones.* Action des acides, des alcalis, des réducteurs, de $Cl_3Fe$. — Action de $Cl_3Al$, de $BO_3H_3$. — Copulation avec les sels de diazo. — Activité optique. — Méthylation et déméthylation. — Spectres d'absorption ..... 48

*Anthocyanes.* — Formes cristallines. — Solubilité. — Action des alcalis, de $Cl_3Fe$ et des sels de fer, de $SO_2$ et des sulfites, de l'hydrogène naissant et des réducteurs. — Liqueur de Fehling. — $H_2O_2$ — Spectres d'absorption.

*Fluorescence* des pigments flavoniques.

*Propriétés des anthocyanes azotés* ..... 57

VI. **Tests d'identification.** — A. *Méthodes microchimiques.*

B. *Analyse chimique.* — Différenciation des deux sortes de pigments, des anthocyanosides et des anthocyanols. — Techniques de BANCROFT et RUTZLER. — Identification des flavones. — Réactions colorées (BARGELLINI — SHINODA — ASAHINA — INUBUSE — BOSE — QUASTEL). Test de WILSON. — Technique de TAUBER et LAUFER. — Réaction de la gossypétine. — Réaction avec Sn Cl, avec Mo Am. — Méthylation. — Identification des anthocyanols et des anthocyanosides. — Méthodes de ROBINSON. — Purification des anthocyanosides. — Chromatographie sur papier (Bate-Smith) 66

VII. **Synthèse.** — A. *Flavones.* Synthèse du noyau. — Méthodes de KOSTANECKI, d'HUTCHINS et WHEELER. — Cyclisation des hydroxystyrylcétones et des chalcones en flavanones. — Cyclisation des dibenzoyl-méthanes en flavones par l'acétate de Na et l'anhydride acétique. — Méthodes de BAKER, de CHAVAN et ROBINSON. — Synthèse d'ALLAN et ROBINSON. — Autres mé-


Source : MNHN, Paris

Pages

thodes : action des arylaldéhydes sur les hydroxyacétophénones. — Méthode de ZEMPLÉN et BOGNÁR. Oxydation des sels de benzopyrylium en flavonols. Méthode de TYER et VENKATARAMAN. Oxydation par le persulfate de potassium (SESHADRI). Synthèse des hétérosides. Synthèse des isoflavones (WESSELY VENKATARAMAN BAKER ROBINSON et coll., etc.) ..... 85

B. *Pigments anthocyaniques.* Formation à partir des flavonols par réduction. — Synthèse de WILLSTÄTER, de ROBINSON. — Synthèse des hétérosides (ROBINSON et coll.) ..... 98

VIII. **Relations des pigments benzopyraniques avec d'autres constituants végétaux.** — Coumarines. — 2-hydroxychalcones et flavanones. — Flavones et catéchols. — Passage des anthocyanols aux catéchols. — Les lignines. — Autres pigments apparentés 108

IX. **Formation dans les plantes.** — *Biogénèse :* à partir des tanins, à partir des pigments flavoniques par oxydation, par réduction (anthocyannes). Les réactions endocellulaires. — Leucoanthocyanosides. Théorie de ROBINSON sur leur structure. — Leur isolement. Théorie de BANCROFT et RUTZLER. — Hypothèse de ROBINSON : formation à partir de petites molécules.

Rôle des facteurs métaboliques dans la formation des pigments. Action des glucides, des substances azotées, des facteurs externes : radiations lumineuses diverses, intensité et durée de l'illumination, température, photosynthèse. — Facteurs secondaires ..... 117

X. **Facteurs intervenant dans les coloris des plantes.** Influence de la constitution chimique du pigment : nombre d'hydroxyles, méthylation des hydroxyles, type de l'hétéroside présent. Co-pigments. — pH du suc cellulaire. — Coloration bleue des fleurs — cas de l'hortensia. — Influence de l'altitude, de la lumière, de la température. — Intervention des autres facteurs de pigmentation sur la coloration. — Changements rapides des couleurs des fleurs ..... 137

XI. **Génétique et pigmentation des plantes.** — Règles de l'hérédité. — Gènes. — Etude du Dahlia, du Streptocarpus. — Intervention des gènes sur la formation du pigment, sur sa structure, sur le nombre et la position des oxhydryles, des méthoxyles, sur le pH cellulaire. — Facteurs récessifs et dominants. — Cas du Dahlia, du Streptocarpus. Contrôle de la copigmentation par les gènes. — Etude de Beale sur les anthocyanosides du Maïs. — Conclusion ..... 150

XII. **Rôle physiologique des pigments benzopyraniques dans la plante.** — Régulation de l'absorption lumineuse par la plante et de sa température. — Rôle dans les échanges respiratoires, dans l'assimilation. — Rôle de la partie glucidique du pigment. — Fonction respiratoire. — Rôle d'attraction pour les insectes et les oiseaux. — Intervention des flavones dans le système oxydo-réducteur : théorie de SZENT-GYORGYI ..... 160

XIII. **Actions pharmacologiques des anthocyannes et des flavones.** — Flavones et vitamine P. — Isolement de la citrine, sa nature. — Résultats expérimentaux. — Hypothèse de LAVOLLAY :

Source : MNHN, Paris

Pages

action des dérivés flavoniques sur l'oxydation de l'adrénaline. Activité des catéchols, des formes chalcones, des flavanones. La rutine, son action. — Les méthodes de mesure de l'activité de la vitamine P. — Les sources de vitamine P.

Autres actions des dérivés flavoniques : sur la pression artérielle, sur le cœur. — Toxicité de certaines flavones. — Action diurétique. — Autres actions pharmacologiques. — Théorie de KUHN et coll. sur le rôle sexuel des dérivés flavoniques.. 166

XIV. Systématique. — A. *Flavones* ..... 187
*Flavonols* ..... 195
*Isoflavones* ..... 213
*Flavanones* ..... 219
*Flavanonols* ..... 223
B. *Anthocyanols et leurs glucosides*..... 226

Source : MNHN, Paris

*Le Gérant :* René JEANNEL.

Imprimerie M. Declume, Lons-le-Saunier. — 239-51-370.
Février 1952 « Dépôt légal 1er trimestre 1952, n° 4000 ».

Source : MNHN, Paris

Source : MNHN, Paris

Les Mémoires du **Muséum national d'Histoire naturelle** paraissent sans périodicité fixe. Chaque volume est formé d'un nombre variable de fascicules, publiés isolément et ne contenant qu'un seul mémoire.

Les auteurs reçoivent 50 tirages à part de leurs travaux, brochés et sous couverture. Ils s'engagent à ne pas les mettre dans le commerce.

Le prix de l'abonnement, pour un volume, est de *1200 francs*.

Le montant des abonnements et les demandes de fascicules doivent être adressés au *Muséum national d'Histoire naturelle, service des ventes*, 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, Paris (5e).

**Compte chèques postaux : Paris 124-03.**

---

## ÉDITIONS DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

**36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, Paris**

---

*Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle* (commencé en 1895). Un volume in-8° par an. Abonnement annuel : 1.200 francs.

*Mémoires du Muséum national d'Histoire naturelle*, nouvelle série (commencée en 1936). In-8°, sans périodicité fixe. Abonnement pour un vol. : 1200 fr.

*Archives du Muséum national d'Histoire naturelle* (commencées en 1802 comme *Annales du Muséum national d'Histoire naturelle*. Un volume in-4° par an. Prix du volume : 1.500 fr.

*Publications du Muséum national d'Histoire naturelle* (sans périodicité fixe). Paraît par fascicules in-8°. Prix du fascicule : 300 fr.

*Revue française d'Entomologie* (Directeur : Dr R. Jeannel, laboratoire d'Entomologie). Paraît depuis 1934, in-8°. Abonnement annuel : 1.000 fr.

*Notulae systematicae* (Directeur : M. H. Humbert, laboratoire de Phanérogamie). Paraît depuis 1909, in-8°, sans périodicité fixe.

*Index seminum in Hortis Musaei parisiensis collectorum* (Laboratoire de Culture). Paraît depuis 1822. Échange.

*Revue de Botanique appliquée et d'Agriculture coloniale* (Directeur : M. A. Chevalier, laboratoire d'Agronomie coloniale). Paraît depuis 1921, in-8°.

*Revue Algologique* (Directeur : M. R. Lami, laboratoire de Cryptogamie). Paraît depuis 1924, in-8°.

*Revue Bryologique et Lichénologique* (Directeur : Mme Allorge, laboratoire de Cryptogamie). Paraît depuis 1874, in-8°.

*Revue de Mycologie*, anciennement *Annales de Cryptogamie exotique* (Directeurs : MM. R. Heim, J. Duché et Malençon). Paraît depuis 1928 ; in-8°.

*Mammalia* (Directeur : M. E. Bourdelle, laboratoire de Mammalogie). Paraît depuis 1936 ; in-8°.

*Bulletin du Laboratoire maritime du Muséum national d'Histoire naturelle, à Dinard* (Directeur : M. E. Fischer, laboratoire maritime de Dinard). Paraît depuis 1928 ; in-8°. (Prix variable par fascicule).

Source : MNHN, Paris